



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

## Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

## À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>





PAA

ANNALS










**ANNALES**  
**DE**  
**CHIMIE ET DE PHYSIQUE.**



***TROISIÈME SÉRIE.***

**1846.**



*A LEIPZICK,*  
**CHEZ MICHELSEN.**

---

**IMPRIMERIE DE BACHELIER,**  
rue du Jardinot, n<sup>o</sup> 12.







témérité, en me voyant aborder de nouveau un pareil sujet, si ces illustres savants n'avaient indiqué eux-mêmes les points douteux, les parties incomplètes, s'ils n'avaient ainsi préparé la voie où m'ont guidé les jalons posés par leur perspicacité. Ayant, d'autre part, accepté depuis trois ans la mission de prononcer comme expert sur les nombreuses contestations auxquelles ont donné lieu, entre les doreurs de Paris et les cessionnaires des brevets de MM. Elkington et de Ruolz, les nouveaux procédés de dorure et d'argenterure par immersion et par la pile, j'ai regardé comme un devoir de chercher à dissiper les obscurités dont étaient environnées ces inventions à leur origine, et je pense rendre service aux industriels, aussi bien qu'être utile à la science, en publiant les résultats auxquels je suis parvenu. On comprendra probablement, sans que j'aie besoin d'insister à cette occasion, que ma position m'interdit complètement de toucher, dans ce Mémoire, à aucun des graves intérêts engagés dans la question industrielle. Je m'occupe donc uniquement de points purement théoriques, et je n'ai jamais songé à tirer parti, soit par des brevets, soit de toute autre manière, des faits que je livre à la publicité.

Un court exposé de l'état actuel de la dorure par immersion, et des faits qui ont précédé et accompagné son adoption par les doreurs au mercure, fera comprendre les problèmes qui étaient à résoudre, les recherches qu'il fallait tenter, les questions que j'ai résolues et celles que, malheureusement, j'ai laissées encore indécises.

### *De la dorure par immersion avant M. Elkington.*

La dorure par immersion est, comme on le sait, fondée sur le principe général de la précipitation des métaux, de leurs dissolutions par d'autres métaux plus oxydables. On n'a pas attendu jusqu'à nos jours pour chercher à appliquer à l'industrie de la dorure cette loi, si bien mise en évidence par Bergmann, dans le cas de la précipitation du

















précisément dans un état absolument contraire à l'état ordinaire des dissolutions d'où l'on veut précipiter un métal moins oxydable par un métal plus oxydable. Nous avons rappelé en commençant, et d'après M. Becquerel, qu'on s'arrangeait généralement afin d'activer la réaction, de manière à avoir des dissolutions un peu étendues et légèrement acides; dans le cas actuel, la dissolution est fortement alcaline et fortement chargée de sels, circonstances de nature à empêcher le cuivre des bijoux d'être rapidement et profondément attaqué. Déterminer quelle est réellement la quantité de cuivre qui se trouve avoir remplacé, dans le bain, l'or déposé à la surface des bijoux, nous a semblé être le meilleur moyen de résoudre la question de savoir à quel état l'or se trouvait au moment de sa précipitation. Avant de faire l'expérience, nous avons tenu compte de l'observation de M. Becquerel (1) relative à la petite quantité de cuivre qui existe dans un bain usé, circonstance pouvant provenir de ce que ce métal se trouverait être, vers la fin de l'opération, entraîné par l'or qui se dépose, et donnerait une couleur rouge à la dorure. Nous avons fait un bain avec 15 grammes d'or que nous avons attaqués par de l'eau régale; nous avons versé le chlorure formé dans une dissolution de 900 grammes de bicarbonate de potasse dans 3 litres d'eau du canal de l'Ourcq, pour nous mettre dans les circonstances ordinaires où s'opère la dorure dans les ateliers de M. Christofle, cessionnaire des brevets de M. Elkington, et que M. Figuier avait observées. Nous avons opéré dans une capsule de porcelaine, et avons doré seulement de 3 à 4 kilogrammes de bijoux de cuivre. Alors nous avons laissé reposer le bain; il s'est rassemblé au fond un précipité noir-violacé, nous avons décanté et obtenu une liqueur du poids total de 2249 grammes. Le précipité a été bien lavé à l'eau distillée, et ensuite desséché dans une étuve

---

(1) *Électrochimie*, page 332.



manière bien manifeste, que M. Figuier s'est trompé en regardant comme étant du protoxyde d'or pur le précipité noir-violet qu'il a vu, comme nous, se rassembler au fond des vases; car, dans cette hypothèse, un bain ayant déjà doré, contiendrait ensuite plus d'or qu'on n'y en aurait mis pour le composer.

D'autre part, ce précipité noir, attaqué par l'acide nitrique, a donné une assez vive effervescence d'acide carbonique, s'est dissous en grande partie; mais dans la liqueur il ne s'est pas retrouvé la moindre trace d'or. Nous avons obtenu :

Partie insoluble.....	<sup>gr</sup> 2,144
Partie soluble.....	5,885
Total.....	<u>8,029</u>

En traitant à la moufle par du borax 0<sup>gr</sup>,535 de la partie insoluble d'un noir-violet foncé, nous avons trouvé un bouton d'or de 0<sup>gr</sup>,124; il en résulte donc que, dans les 8<sup>gr</sup>,029 du précipité du fond du bain, il n'y a que 0<sup>gr</sup>,497 d'or.

Ainsi, en résumé, nous avons retrouvé :

Dans la liqueur.....	<sup>gr</sup> 10,465
Dans les eaux de lavage du précipité.....	0,473
Dans le précipité.....	<u>0,497</u>
Total.....	11,435
Le bain contenait d'abord.....	15,000 d'or.
Il y avait donc eu d'employé à la dorure..	3,565

La recherche du cuivre, faite dans la liqueur et dans la partie soluble du précipité, nous a donné :

Cuivre de la liqueur.....	<sup>gr</sup> 0,945
Cuivre du précipité.....	0,213
Total.....	<u>1,158</u>

Si l'on calcule l'équivalent en or de cette quantité de cuivre, on a

$$395,69 : 1243,01 :: 1,158 : x = 357,637.$$























lieu à une action chimique, à un dépôt pulvérulent d'or, à une dissolution permanente de cuivre et à un courant galvanique. Sur le premier cuivre, il y a d'abord dépôt d'or, par la loi ordinaire des précipitations métalliques, et ensuite, dépôt d'or par voie électrochimique.

Les nombreuses expériences que nous avons faites, et dont nous décrirons quelques-unes plus loin, démontreront la vérité de cette théorie. Nous ferons seulement deux remarques en ce moment : c'est, d'abord, qu'il faut généraliser les principes que nous venons d'admettre ; ils sont vrais non pas seulement pour du cuivre plongé dans le bain Elkington, mais pour tous les métaux, à tel point que nous devons, en mettant de l'or bien propre en relation avec du cuivre mal décapé plongé dans le bain, dorer cet or. C'est ensuite que les faits dont nous parlons ne sont qu'une extension de l'expérience si connue de l'arbre de Saturne. Dans cette expérience, un morceau de zinc plongé dans l'acétate de plomb est en partie dissous, tandis que du plomb se précipite à l'état d'une poudre noire, comme on peut le voir, sur le zinc plongé ; il résulte de là un courant électrique, dont l'électricité négative est reçue par un fil de laiton, tandis que l'électricité positive traverse la liqueur, qu'elle décompose ; l'oxyde de plomb du sel et l'hydrogène de l'eau sont portés au pôle négatif, où ils réagissent, pour laisser seulement déposer du plomb, parce que l'hydrogène à l'état naissant peut réduire l'oxyde de ce métal. L'oxygène et l'acide acétique se portent au pôle positif, où ils attaquent une nouvelle portion du zinc, et donnent de l'acétate de zinc. Comme on opère à froid, et que l'action est très-lente, le plomb se dépose à l'état cristallin, tandis que, dans la dorure, une action plus rapide donne une couche d'or continue. De plus, dans la dorure, le chlore porté au pôle positif, tandis que l'or va au pôle négatif, rencontre assez de potasse pour pouvoir se combi-

















	Poids après chaque immersion.	Gains après chaque immersion.
	gr	gr
I.	8,564	0,074
II.	8,600	0,036
III.	8,617	0,017
IV.	8,724	0,107
Poids primitif.	8,490	"
		<hr/>
	Gain total.....	0,234

Les quatre couches d'or étaient parfaitement adhérentes les unes aux autres; le gratte-bosse et le brunissoir n'ont pas pu les séparer.

L'action si vive exercée par le zinc dans le bain fait avec le bicarbonate de potasse nous a conduit à l'essayer dans le bain de cyanure d'or et de cyanure de potassium, employé pour dorer au moyen de la pile, et dans lequel l'argent ne se dore pas par immersion. Immédiatement, une petite cuiller pesant 12<sup>gr</sup>,800, suspendue par un fil de zinc, s'est dorée; au bout de cinq minutes, elle pesait 13 grammes; elle avait donc pris 2 décigrammes d'or. Dans cette expérience, le zinc s'est doré en même temps que l'argent : ainsi, l'or se précipite sur le zinc, comme lors de l'immersion dans le bain de bicarbonate de potasse, mais il le fait en couche continue et adhérente, et non pas, comme cela avait lieu alors, en couche pulvérulente.

Cette expérience n'est pas autre chose que celle faite par M. Frankenstein, et à laquelle M. Becquerel a consacré un paragraphe de son *Traité d'Électrochimie*, sous le titre : *Dorure électrochimique, par l'action d'un seul couple, sans l'emploi d'un diaphragme*. « Cette opération se fait, » dit M. Becquerel, dans un vase de grès ou de verre, en » chauffant même jusqu'à la température de l'ébullition » lorsqu'on veut avoir une bonne dorure. On place sur le » vase une barre de bois, à laquelle est assujettie une lame » de zinc recourbée, dont les deux extrémités viennent » toucher seulement la dissolution. L'objet à dorer est mis » en contact avec la lame avant son immersion; la pièce







*Comment les métaux isolés ou en relation deux à deux se comportent-ils dans le bain alcalin d'or?*

Il nous a semblé curieux de rassembler dans un tableau tous les résultats que nous avons observés en plongeant isolément les différents métaux usuels, et ensuite mis deux à deux en communication, dans le bain alcalin de M. El-kington.

**Métaux plongés isolément.**

**Résultats.**

Platine.....	Pas de dorure.
Argent.....	Dorure très-faible au bout d'un temps très-long.
Fer.....	Dorure extrêmement faible au bout d'un temps très-long.
Étain.....	Dorure faible, mais plus rapide; pourpre de Cassius.
Cuivre.....	Dorure rapide, d'autant plus faible que la surface est mieux décapée.
Zinc.....	Pas de dorure, mais un précipité noir abondant à la surface.
Plomb.....	Pas de dorure, mais un précipité noir abondant à la surface.

**Métaux plongés deux à deux.**

**Résultats.**

Platine....	} ....	Dorure très-faible et très-lente du platine.
Argent... .		
Platine....	} ....	Dorure faible et lente des deux métaux.
Fer.....		
Platine....	} ....	Dorure faible et lente des deux métaux.
Étain.....		
Platine....	} ....	Dorure assez rapide des deux métaux.
Cuivre....		
Platine....	} ....	{ Dorure extrêmement rapide et très-forte du platine. Dépôt noir abondant sur le zinc.
Zinc.....		
Platine....	} ....	Même résultat plus prononcé encore.
Plomb.....		
Argent....	} ....	{ Dorure extrêmement faible au bout d'un temps très-long.
Fer.....		
Argent....	} ....	Dorure extrêmement faible.
Étain.....		
Argent....	} ....	{ Dorure très-rapide du cuivre. Bonne dorure, mais un peu lente, de l'argent.
Cuivre....		
Argent....	} ....	{ Dorure très-rapide, très-forte de l'argent. Dépôt noir sur le zinc.
Zinc.....		
Argent....	} ....	Même résultat plus prononcé encore.
Plomb.....		









gène. MM. Erdmann et Marchand obtinrent, de leur côté, les mêmes chiffres (1).

Un peu plus tard, M. Marignac obtint, par l'analyse de l'azotate d'argent, le nombre 175,25 pour l'équivalent de l'azote, et ce nombre est assez rapproché du multiple 175, pour qu'on puisse admettre ce dernier (2). M. Anderson fut conduit à peu près au même résultat, par l'analyse de l'azotate de plomb (3).

Au mois de février 1844, M. Favre montra que l'équivalent du zinc, 403,23, modifié par M. Jacquelin, qui le portait à 414 (4), se trouve, en réalité, seulement égal à 412,5, ou 33 fois le poids de l'hydrogène (5).

Enfin, pour ne plus citer qu'un seul fait, M. Berzelius ayant engagé MM. Svanberg et Norlin à reviser le poids équivalent du fer, déclaré inexact par M. Wackenroder, ces messieurs reconnurent que l'équivalent 339 devait être élevé à 350, résultat qui fut confirmé par M. Berzelius lui-même (6). Le nombre 350 est encore un multiple de 12,5.

Des analyses plus récentes ont conduit à un résultat analogue pour d'autres corps, et il semble, en général, que plus les méthodes employées sont susceptibles d'exactitude, mieux elles prouvent que la théorie des multiples est une loi naturelle (7).

Cependant l'hypothèse d'un rapport simple entre les équivalents chimiques ne peut être admise, jusqu'à présent, pour trois d'entre eux : ce sont les équivalents du chlore, de l'argent et du potassium. Les nombres obtenus d'abord

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, tome VIII, page 189.

(2) *Rapport de M. Berzelius*, 5<sup>e</sup> année, page 24.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, tome IX, page 254.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, tome VII, page 189.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, tome X, page 163.

(6) *Rapport de M. Berzelius*, 6<sup>e</sup> année, page 26.

(7) MM. Erdmann et Marchand ont trouvé 200 pour l'équivalent du soufre, 1250 pour celui du mercure (*Rapport de M. Berzelius*, 6<sup>e</sup> année, p. 22); M. Peligot, 750 pour l'uranium (*Comptes rendus*, t. XXII, p. 487).



**D'après ces expériences,**

- I. 100 de chlorate de potasse ont donné  $\left\{ \begin{array}{l} 60,851 \text{ de chlorure de potass. ;} \\ 39,149 \text{ d'oxygène.} \end{array} \right.$
- II. 100 de chlorure de potassium ont donné 192,4 de chlorure d'argent.
- III. 100 d'argent ont donné 132,75 de chlorure d'argent.

On en déduit les équivalents :

Chlore.....	442,65
Argent.....	1351,60
Potassium.....	489,90

3. M. Pelouze a fait aussi l'analyse du chlorate de potasse, et il a trouvé :

$$\text{I. 100 de chlorate} = \left\{ \begin{array}{l} 60,846 \text{ de chlorure de potassium ;} \\ 39,154 \text{ d'oxygène.} \end{array} \right.$$

Cet habile chimiste s'est contenté de faire observer que l'équivalent du chlorure est, d'après ses résultats, égal à 932,295, et que ce nombre n'étant pas un multiple de 12,5, même en admettant pour le chlore un équivalent multiple de l'hydrogène, il faut que celui du potassium ne le soit pas, ou réciproquement.

L'heptachlorate de potasse conduisait au même résultat.

4. M. Marignac répéta la série des expériences de M. Berzelius (1), et il obtint les nombres :

Chlore.....	443,20
Argent.....	1349,01
Potassium.....	488,94

5. A ces travaux, qui s'accordent presque complètement, il faut encore joindre celui de M. Laurent (2). L'analyse de la combinaison  $\text{C}^{20}\text{H}^7\text{Cl}^5$  fournit, en moyenne :

Carbone.....	39,42
Hydrogène.....	2,31
Chlore.....	58,27
	<hr/>
	100,00

(1) *Rapport de M. Berzelius*, 4<sup>e</sup> année, page 7.

(2) *Rapport de M. Berzelius*. 5<sup>e</sup> année, page 33.



7. D'un autre côté, l'expérience du chlorate de potasse paraît bien convenable pour atteindre un résultat positif : ce sel cristallise avec une grande netteté dans une liqueur où l'on n'admet avec lui que du chlorure de potassium, beaucoup plus soluble et facile à séparer : sa décomposition peut être effectuée dans le verre, ce qui écarte toute apparence de difficulté. Cependant il faut de grandes précautions pour obtenir des résultats concordants.

Dans ses premières expériences (1), M. Berzelius avait obtenu 38,845 pour la perte d'oxygène faite par 100 parties de chlorate. En revenant sur ce sujet, il reconnut que le gaz entraîne mécaniquement une quantité notable de sel en partie non décomposé, et, en prenant les précautions nécessaires pour arrêter toute matière saline, il obtint néanmoins une perte plus forte. Cette remarque prouve que l'expérience est vraiment plus difficile à exécuter, qu'il semblerait au premier coup d'œil.

En outre, l'analyse ne donne des résultats exacts qu'en admettant la parfaite neutralité du chlorure de potassium restant. Or on peut se demander si l'oxygène naissant ne chasse pas une quantité plus ou moins grande de chlore, et si le résidu n'est pas alcalin. M. Berzelius admet qu'il est exactement neutre ; mais M. Marignac a constaté qu'il se dégage des traces de chlore, et, d'un autre côté, M. Wächter, dans un beau travail sur les chlorates, annonce que les chlorures fournis par la décomposition de ces sels présentent tous une réaction alcaline. Il est facile de s'assurer que le chlorate de potasse ne fait pas exception. Après avoir fait cristalliser ce sel d'abord dans de l'eau légèrement acidulée, puis un grand nombre de fois dans l'eau pure, j'ai toujours obtenu, par une calcination ménagée ou brusque, un résidu capable de bleuir le papier rouge de tournesol.

Si je ne me trompe, ces faits ne permettent pas de

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, tome XI, page 60.









La plupart des sels organiques à base d'argent s'obtiennent généralement dans un grand état de pureté; leur analyse peut fournir le métal pur et le carbone à l'état d'acide carbonique; de sorte qu'il suffit de comparer les poids de ces corps pour en déduire l'équivalent cherché.

Ce principe a déjà servi de base aux déterminations des équivalents du carbone par MM. Liebig et Redtenbacher (1), du zinc par M. Favre, et de l'uranium par M. Peligot.

12. Je me suis décidé à analyser l'oxalate d'argent. On sait qu'il se décompose avec une grande facilité; une chaleur très-douce le détruit, et occasionne une vive explosion: mais si l'on mélange intimement ce sel avec à peu près cinq ou six fois son poids de sable ou d'une autre matière inerte, la décomposition se produit encore à une basse température, sans secousse et avec la plus parfaite tranquillité.

Dans un petit matras B, *Pl. I, fig. 1*, j'introduis 100 ou 150 grammes de sable pur et très-blanc. La tare exacte de l'appareil étant déterminée avec le plus grand soin, je mêle peu à peu le sable, dans un mortier d'agate; avec un poids de sel évalué d'une manière approximative. En opérant avec précaution, jamais il ne se produit une perte sensible. Il suffit de placer le mortier sur une feuille de papier bien lisse pour s'assurer que pas un grain de sable ne s'échappe quand on fait le mélange avec lenteur. Une fois le sable et l'oxalate mêlés, je les verse dans le ballon, qui renferme ainsi un poids de sable bien connu, et une quantité d'oxalate qui doit être considérée comme indéterminée.

Le ballon en verre ordinaire peut contenir environ 150 grammes d'eau; son col est long de 15 ou 16 centimètres et large de 15 millimètres. On y adapte un bouchon percé de deux trous: le premier reçoit un tube *t* qui amène à volonté un courant d'air bien dépouillé d'acide carbonique par

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, tome IV, page 87.







Les trois tubes avant l'expérience...	18,937
Les trois tubes après l'expérience...	11,720
Acide carbonique.....	<u>7,217</u>

Le calcul conduit pour cette expérience à

$$Ag = 1353,0.$$

En supposant, comme tout à l'heure, que les vapeurs rouges proviennent d'une certaine quantité d'azotate d'argent, on devrait prendre ce résultat pour un maximum, puisque les vapeurs qui correspondent à un résidu d'argent n'ont rien dû, cette fois, ajouter à l'acide carbonique; mais cette supposition ne permet pas de déduire une valeur entièrement exacte, et l'on ne peut s'y arrêter.

Le même oxalate fut soumis alors à de nombreux lavages par décantation à l'eau bouillante : après cinquante ou soixante de ces lavages, les liqueurs filtrées précipitaient encore légèrement par l'acide chlorhydrique, et il me sembla peu utile de prolonger une purification aussi difficile. Une certaine quantité du sel donna, par sa décomposition, les nombres qui suivent :

*Troisième expérience.*

Ballon et sable (tare).....	108,199 <sup>gr</sup>
Ballon, sable et argent.....	96,649
Argent. ....	<u>11,550</u>
Les trois tubes avant l'expérience...	19,268
Les trois tubes après l'expérience...	14,565
Acide carbonique.....	<u>4,703</u>

Ce qui conduit à l'équivalent

$$Ag = 1350,73.$$

Dans cette expérience, il se produisit encore des vapeurs rouges sensibles.

Une nouvelle quantité d'oxalate d'argent fut préparée au moyen de l'azotate d'argent et de l'oxalate d'ammoniaque rendu très-légèrement acide par un petit excès d'acide oxalique. Le précipité qu'on obtient de cette manière n'est ja-













## III.

Tubes seuls (tare).....	33, <sup>gr</sup> 278
Tubes et argent.....	18,927
Argent.....	14,351
Les trois tubes avant l'expérience....	18,0150
Les trois tubes après l'expérience....	6,3215
Acide carbonique.....	11,6935

d'où

$$Ag = 1349,99.$$

Le même sel, soumis à une nouvelle cristallisation, donne les résultats suivants :

## IV.

Tubes seuls (tare).....	28, <sup>gr</sup> 437
Tubes et argent.....	19,407
Argent.....	9,030
Les trois tubes avant l'expérience....	22,226
Les trois tubes après l'expérience....	14,868
Acide carbonique.....	7,358

d'où l'on tire

$$Ag = 1349,96.$$

J'ai fait une nouvelle préparation d'acétate en me servant d'argent réduit du chlorure par le gaz hydrogène et en prenant toutes les précautions que j'ai indiquées. Ce sel, cristallisé trois fois, a donné les mêmes résultats que le précédent, ainsi qu'on peut en juger par les chiffres qui suivent :

## V.

Tubes seuls (tare).....	28, <sup>gr</sup> 203
Tubes et argent.....	7,976
Argent.....	20,227
Les trois tubes avant l'expérience....	30,403
Les trois tubes après l'expérience....	13,928
Acide carbonique.....	16,475

ce qui donne

$$Ag = 1350,51.$$

Je n'ai pas cru devoir faire d'autres analyses du même sel.



J'ai dû chercher avec attention la cause de cette discordance.

17. MM. Berzelius et Marignac ont fait la même série d'expériences, savoir :

- 1°. L'analyse du chlorate de potasse ;
- 2°. Celle du chlorure de potassium ;
- 3°. Celle du chlorure d'argent.

Les équivalents du chlore et de l'argent déterminés par ces chimistes subissent l'influence des erreurs possibles dans les trois analyses. Ils sont entièrement liés, comme je l'ai déjà fait remarquer, à l'expérience du chlorate de potasse, et il est facile de juger que la plus faible erreur de cette détermination amène des variations assez fortes dans le calcul des deux équivalents.

En faisant usage de la série d'expériences que je viens de décrire, l'équivalent de l'argent se rattache immédiatement à celui du carbone par les analyses de l'oxalate et de l'acétate de ce métal. L'équivalent du chlore est ensuite fourni par la réduction du chlorure d'argent. Or l'équivalent du carbone est fixé d'une manière rigoureuse, et mes expériences sur les deux sels organiques d'argent présentent une si grande concordance, qu'il est, je crois, difficile de supposer une erreur notable dans les nombres qui ont été obtenus pour le métal. On ne peut guère non plus élever de doute sur les chiffres de la réduction du chlorure d'argent, car l'expérience est une des plus simples et des plus sûres qu'on puisse exécuter dans ce genre de recherches ; d'ailleurs mes nombres sont presque identiques avec ceux de MM. Berzelius et Marignac. Restent les analyses du chlorure de potassium et du chlorate de potasse sur lesquelles je me trouvais amené naturellement à élever quelques doutes.

On a vu plus haut que je n'avais pas osé d'abord répéter les expériences faites par des chimistes si distingués ; mais j'en avais plus désormais que ce moyen de dissiper mon incertitude, et il m'a semblé, qu'en tout état de choses,



peu plus forte que dans les expériences de ces trois chimistes: cela ne peut tenir à la méthode analytique, car MM. Berzelius et Marignac ont fait usage du même procédé. Comme, en outre, on ne court aucune chance de gain dans cette analyse, il est vraisemblable que la différence tient seulement à ce que j'ai toujours opéré sur le chlorure fondu, tandis que ces trois messieurs ont employé le sel cristallisé.

19. Si maintenant on cherche à déduire l'équivalent du potassium des trois expériences qui précèdent, en adoptant les nombres 442,04 et 1350,32, on trouve :

$$\begin{array}{ccccccc} 57,456 & : & 29,8065 & :: & 1792,36 & : & x, \\ \text{Chlorure d'argent.} & & \text{Chlor. de potass.} & & 1350,32 + 442,04 & & \text{K Cl.} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Et cette proportion donne...} & \text{KCl} = & 929,824 \\ \text{Si l'on retranche.....} & \text{Cl.....} & 442,040 \\ \hline \text{On obtient.....} & \text{K.....} & 487,784 \end{array}$$

M. Berzelius avait obtenu.....	489,915
M. Marignac.....	488,857
M. Pelouze.....	489,300

20. Voici donc les trois équivalents du chlore, de l'argent et du potassium, déterminés par deux séries d'expériences différentes.

La première, celle de MM. Berzelius et Marignac, embrasse d'abord, et comme point de départ, l'analyse du chlorate de potasse, puis l'analyse du chlorure de potassium et celle du chlorure d'argent.

La deuxième série décrite dans ce Mémoire s'appuie sur l'équivalent du carbone, et comprend les analyses de l'oxalate et de l'acétate d'argent, celle du chlorure de ce métal et celle du chlorure de potassium.

Ces deux séries, dans lesquelles une seule analyse a été faite par une méthode commune, conduisent à des nombres sensiblement différents; et, puisque M. Berzelius a donné la préférence aux résultats de M. Marignac sur les siens propres, c'est avec les nombres de ce savant chimiste que je dois maintenant comparer les miens.









le dégagement de gaz n'est pas trop rapide ; les tubes A, B, D n'éprouvent pas la plus légère augmentation de poids, et si je les ai conservés dans toutes mes analyses, c'est que le tube à potasse me donnait un moyen simple de régler la marche de la décomposition plutôt qu'il me servait de contrôle.

Le sel fut chauffé tantôt à l'aide d'une lampe d'alcool à large mèche, et tantôt avec le charbon ; quand le dégagement d'oxygène avait complètement cessé, le chlorure de potassium étant déjà ramolli, je séparais la cornue de l'appareil ABDEF pour déterminer aisément la fusion complète du chlorure, et faire rougir à la lampe tous les points de la voûte et du col recouverts de matière saline. Les cinq tubes, dont le poids total ne dépassait pas 200 grammes, ont été pesés ensemble.

Voici les résultats des analyses :

I.

Cornue.....	<sup>gr</sup> 29,848	Les cinq tubes avant l'expér.	<sup>gr</sup> 15,857
Cornue et chlorate...	8,781	Les cinq tubes après l'expér.	15,848
Chlorate séché.....	<u>21,067</u>	Sel entraîné.....	<u>0,009</u>

Cornue lavée. ....	<sup>gr</sup> 29,810
Cornue et chlorure. ....	<u>17,011</u>
Chlorure fondu.....	12,799

Les 9 milligrammes de sel entraîné peuvent être considérés, sans erreur sensible, comme formés de 4<sup>milligr</sup>,5 de chlorate et 4<sup>milligr</sup>,5 de chlorure. Le poids du chlorate réellement décomposé n'est donc que de 21,067 — 0,0045 = 21,0625. Le chlorure devient, par la même raison,

$$12,799 + 0,0045 = 12,8035,$$

et l'on a cette proportion

$$21,0625 : 12,8035 :: 100 : x.$$

La valeur de  $x$  ou le résidu pour 100 a été de 60,788.

## II.

Cornue (tare).....	<sup>gr</sup> 21,153	Les cinq tubes avant l'expér.	<sup>gr</sup> 17,537
Cornue et chlorate.....	<u>0,298</u>	Les cinq tubes après l'expér.	<u>17,527</u>
Chlorate séché.....	20,855	Sel entraîné.....	0,010
Cornue lavée.....	<sup>gr</sup> 21,108		
Cornue et chlorure.....	<u>8,438</u>		
Chlorure fondu.....	12,670		

Le chlorate réellement décomposé a été de 20,850, et le chlorure produit de 12,675.

Ces nombres conduisent à 60,790.

## III.

Cornue (tare).....	<sup>gr</sup> 29,848	Les cinq tubes avant l'expér.	<sup>gr</sup> 17,437
Cornue et chlorate.....	<u>16,817</u>	Les cinq tubes après l'expér.	<u>17,428</u>
Chlorate fondu.....	13,031	Sel entraîné.....	0,009
Cornue lavée.....	<sup>gr</sup> 29,812		
Cornue et chlorure.....	<u>21,898</u>		
Chlorure fondu....	7,914		

Le chlorate réellement décomposé a été de 3,0265, et le chlorure, de 7,9185.

Ce qui conduit à 60,793.

## IV.

Cornue (tare).....	<sup>gr</sup> 48,100	Les cinq tubes avant l'expér.	<sup>gr</sup> 6,341
Cornue et chlorate.....	<u>18,716</u>	Les cinq tubes après l'expér.	<u>6,330</u>
Chlorate séché.....	29,384	Sel entraîné.....	0,011
Cornue lavée.....	<sup>gr</sup> 48,069		
Cornue et chlorure.....	<u>30,215</u>		
Chlorure fondu.....	17,854		

Le chlorate décomposé n'est que de 29,3785, et le chlorure, de 17,8595.

Ces nombres donnent 60,791.

## V.

Cornue (tare).....	48, <sup>gr</sup> 1800	Les cinq tubes avant l'expér.	6, <sup>gr</sup> 244
Cornue et chlorate.....	8,9565	Les cinq tubes après l'expér.	6,230
Chlorate fondu.....	39,2325	Sel entraîné.....	0,014
Cornue lavée.....	48, <sup>gr</sup> 138		
Cornue et chlorure.....	24,302		
Chlorure fondu.....	23,836		

Le chlorate décomposé a été de 39,2255, et le chlorure, de 23,843.

Ce qui conduit à 60,785.

## VI.

Cornue (tare).....	30, <sup>gr</sup> 2285	Les cinq tubes avant l'expér.	8, <sup>gr</sup> 066
Cornue et chlorate.....	0,9910	Les cinq tubes après l'expér.	8,053
Chlorate séché.....	29,2375	Sel entraîné.....	0,013
Cornue lavée.....	30, <sup>gr</sup> 1865		
Cornue et chlorure.....	12,4220		
Chlorure fondu.....	17,7645		

Le chlorate décomposé a été de 29,231, et le chlorure, de 17,771.

On obtient 60,795.

## VII.

Cornue (tare).....	36, <sup>gr</sup> 152	Les cinq tubes avant l'expér.	5, <sup>gr</sup> 123
Cornue et chlorate.....	0,405	Les cinq tubes après l'expér.	5,113
Chlorate fondu.....	35,747	Sel entraîné.....	0,010
Cornue lavée.....	36, <sup>gr</sup> 113		
Cornue et chlorure.....	14,389		
Chlorure fondu.....	21,724		

Le chlorate décomposé a été de 35,742, et le chlorure, de 21,729.

Ce qui donne 60,795.

Le tableau suivant résume ces expériences :



Cette altération ne provient pas assurément d'une action chimique du verre sur le chlorate ou le chlorure. Ce dernier, même après avoir été fondu, se détache parfaitement de toute la surface intérieure des cornues qui conserve le plus brillant poli : c'est la face extérieure qui absorbe les cendres du charbon sans qu'on puisse toujours reconnaître à la vue les modifications produites. Dans plusieurs expériences, l'état du verre avait si peu changé, que l'œil le plus exercé n'aurait soupçonné qu'avec peine une altération notable.

Je me hâte de dire qu'il ne faudrait certainement point attribuer la différence des résultats de M. Marignac et des miens à ce qu'un chimiste si distingué n'aurait pas aperçu cette cause d'erreur. Les détails de ses expériences ne sont pas publiés ; mais je tiens pour certain qu'il a employé des vases plus réfractaires que ceux dont nous disposons à Paris, ou bien qu'il a tenu compte de leur variation de poids ; si le résidu de chlore est plus faible dans mes expériences, je pense que cela tient à ce que j'ai poussé la décomposition jusqu'au point de rendre la fusion complète dans toutes les parties des vases (1).

23. Depuis que j'ai entrepris ces recherches, plusieurs chimistes ont publié des travaux qui se rattachent au même sujet.

M. Gerhardt a fait l'analyse du chlorate de potasse, et il a cru pouvoir déduire de ses expériences que le résidu de chlorure est beaucoup supérieur au nombre de M. Marignac. Ainsi, au lieu de 60,839 pour 100 de chlorate, M. Gerhardt a jugé que le poids du chlorure s'élève à 60,95 (2).

(1) Il ne m'a pas été possible jusqu'ici de me procurer des cornues capables de résister à la chaleur de fusion du chlorure de potassium. On m'a fait espérer de m'en procurer dans quelque temps, et je répéterai sur-le-champ l'analyse.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXI, page 1280, n° 23.





pour l'acétate d'argent, les résultats des analyses sont soumis à des chances de diminution pour l'équivalent du métal.

2°. Le chlorate de potasse ne donne pas un résidu aussi fort que celui qu'on avait admis jusqu'à présent. Je n'hésite pas à insister sur ce point, et j'ose espérer que les expériences ultérieures confirmeront entièrement celles que je viens de présenter à l'Académie.

Ces considérations suffisent, à mon avis, pour expliquer les différences, assez légères d'ailleurs, qui existent entre les résultats des chimistes célèbres auxquels nous devons les premières déterminations sur ce sujet et les nombres que je propose aujourd'hui.

25. Le tableau suivant permet de comparer les équivalents de M. Marignac avec ceux qui se déduisent de mes expériences :

	D'après M. Marignac.	D'après mes analyses.
Le chlore.....	443,28	442,04
L'argent.....	1349,66	1350,32
Le potassium.....	488,86	487,78

Ces derniers nombres ne permettent, pas plus que les précédents, de ranger les équivalents du chlore, de l'argent et du potassium parmi les *multiples de l'équivalent de l'hydrogène*.

26. Peut-on les considérer comme des *multiples de l'atome 6,25*?

Remarquons d'abord que l'on a

$$\begin{aligned} 6,25 \times 71 &= 443,75 \\ 6,25 \times 78 &= 487,50 \\ 6,25 \times 216 &= 1350,00 \end{aligned}$$

Ces nombres diffèrent bien peu de ceux qu'on admet généralement et de ceux que j'ai trouvés dans mes expériences; pour bien sentir cette vérité, le mieux n'est pas de faire porter la comparaison sur les équivalents déduits d'une série d'*analyses conjuguées*, si l'on peut s'exprimer ainsi, mais



Voici le détail des analyses :

*Première expérience.* 28,278 de chlorure ont donné 21,284 d'argent et 6,994 de chlore.

*Seconde expérience.* 30,387 de chlorure ont donné 22,872 d'argent et 7,515 de chlore.

Ces deux expériences ont été faites en plaçant le chlorure dans une double nacelle de platine, ce qui est presque nécessaire pour éviter le débordement de la substance fondue lorsque sa quantité est si considérable : le tube dans lequel on exécutait la décomposition était lui-même entouré d'une feuille métallique. Le verre qui provenait de la fabrique de Plaine-de-Walsh, et qui avait si bien résisté dans mes premières expériences, a été cette fois profondément attaqué ; mais les nacelles se sont maintenues parfaitement isolées dans l'intérieur du tube.

On déduit de ces expériences :

100 d'argent s'unissent à.....	32,860 de chlore;
100 d'argent s'unissent à.....	32,853 de chlore.

---

113

Moyenne..... 32,8565

Ce résultat s'accorde presque entièrement avec l'hypothèse dont il s'agit, et me semble tout à fait propre à lui donner un grand appui.

La différence qu'il présente avec mes premiers nombres tient sans nul doute à l'une des deux circonstances que je vais indiquer ou peut-être même à toutes deux :

1°. A l'influence qu'une même erreur de pesée produit quand on opère sur des poids faibles ou forts ; et, pour me faire bien comprendre, je citerai un exemple : si les équivalents du chlore et de l'argent sont 442,04 et 1350,32, 4<sup>gr</sup>,355 de chlorure employés dans la première expérience (10) ont dû laisser 3,281 d'argent ; si les mêmes équivalents sont 443,75 et 1350, ils auraient dû laisser 3,278, c'est-à-dire un poids dont la différence avec le pre-



l'équivalent du potassium, chercher la quantité d'argent contenue dans les 57<sup>gr</sup>,456, et en déduire le chlore par différence; on peut écrire

$$\begin{array}{ccc} 1793,99 & \left\{ \begin{array}{c} 1350,3225 \\ 443,669 \end{array} \right\} & : 1350,3225 :: 57,456 : x, \\ \text{Cl Ag} & & \text{Ag} \end{array}$$

ce qui donne

$$x = 43,24669,$$

et l'on a :

Chlorure d'argent.....	57,45600
Argent.....	43,24669
Chlore.....	<u>14,20931</u>
Chlorure de potassium.....	29,80650
Chlore.....	<u>14,20931</u>
Potassium.....	15,59719

Alors on a

$$\begin{array}{ccccccc} 14,20931 & : & 15,59719 & :: & 443,669 & : & x, \\ \text{Chlore.} & & \text{Potassium.} & & \text{Cl} & & \text{K} \end{array}$$

et la valeur de K = 487,004.

Les trois équivalents sont donc ainsi :

Chlore.....	443,669
Argent.....	1350,322
Potassium.....	487,004

29. Enfin, et malgré les différences légères que présentent encore mes nouveaux résultats avec ceux qu'on devrait obtenir dans l'hypothèse de multiplicité des atomes, je crois qu'on ne peut s'arrêter à ces différences, par la raison évidente qu'elles sont au-dessous des limites d'observation et qu'on pourrait admettre comme fournis par l'expérience, les nombres suivants :

Chlore.....	443,75 = 6,25 × 71
Potassium.....	487,50 = 6,25 × 78
Argent. ....	1350,00 = 6,25 × 216

30. En adoptant ces nombres, les équivalents déterminés par M. Pelouze, dans le travail que j'ai cité plus haut, subissent une modification dont le tableau suivant peut faire apprécier l'importance :

Équivalents de M. Pelouze.		Équivalents modifiés.	
En admettant.	Cl.... 443,20	En admettant.	Cl. ... 443,75
	Ag.... 1349,01		Ag.... 1350,00
Potassium .....	489,30		489,43
Sodium.....	287,17		287,15
Barium.....	858,03		858,40
Strontium .....	548,02		548,18
Silicium.....	88,94		88,77
Azote.....	175,08		174,99
Phosphore. ....	400,30		399,72
Arsenic. ....	937,50		937,48

Les différences ne sont pas bien considérables ; je remarquerai seulement que ces nombres sont généralement assez rapprochés des multiples de 6,25, ainsi qu'on peut le voir dans ce second tableau :

Potassium.....	489,30	487,50	6,25	×	71
Sodium.....	287,17	287,50			46
Barium.....	858,03	856,25			137
Strontium.....	548,02	550,00			88
Silicium.....	88,94	87,50			14
Azote.....	175,08	175,00			28
Phosphore .....	400,30	400,00			64
Arsenic. ....	937,50	937,50			150

Je n'ai pas le bonheur de travailler sous la direction immédiate de M. Dumas, mais j'ai sollicité ses conseils à plusieurs reprises ; il me les a donnés avec tant de bienveillance, que je manquerais à un devoir si je ne témoignais ici combien je lui suis reconnaissant.

## NOTE

Sur les recherches de M. FAGET pour déterminer l'équivalent du chlore, qui sont citées, page 75, dans le Mémoire de M. MAUMENÉ.

---

Ces recherches, faites à Montpellier, ont été adressées à M. Chevreul à la date du 30 mars 1846.

M. Faget avait d'abord constaté que la distillation de 100 parties de chlorate de potasse donnaient en moyenne 60,847 et 60,942, suivant que l'opération était conduite lentement ou rapidement. Mais, pensant qu'il y avait un dégagement de chlore assez sensible pour avoir de l'influence sur le poids du résidu, il a recueilli ce chlore pour en tenir compte. Il regarde comme *extrêmement probable* que 100 parties de chlorate donnent 60,916 de chlorure, et qu'en conséquence le poids de l'équivalent du chlore est de 443,75, et celui du potassium de 481,25. Il pense donc, avec MM. Berzelius, Pelouze et Marignac, que l'équivalent du chlore n'est pas un multiple de l'équivalent de l'hydrogène.

R.

---





















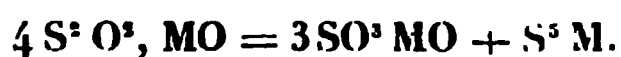


mation du foie de soufre, il nous a paru naturel de supposer que Vauquelin et M. Berzelius avaient opéré sur un produit altéré par la haute température à laquelle il avait été soumis, et que le sulfate de potasse, trouvé par ces chimistes, au lieu d'être un des éléments de la réaction, n'était qu'un produit accidentel provenant de la décomposition de l'hyposulfite. Cette opinion, qui avait été soupçonnée par M. Gay-Lussac, a été confirmée par l'examen que nous avons fait de l'action de la chaleur sur les hyposulfites de potasse et de soude.

Un fait constant, observé par Vauquelin et confirmé par M. Berzelius, c'est que, dans la réaction du soufre sur le carbonate de potasse, il se forme 1 équivalent de sulfate pour 3 équivalents de sulfure. Ce résultat peut-il s'accorder avec notre théorie? la formation de l'hyposulfite dans les premiers moments de la réaction et la décomposition de ce produit à la chaleur rouge peuvent-ils donner ce rapport de 1 à 3? Telles sont les questions auxquelles nous devons répondre.

Sachant que, dans la réaction du soufre sur le carbonate, il ne se forme que du sulfure et de l'hyposulfite, dans les rapports de 2 à 1, et que le sulfure est inaltérable à la chaleur rouge, nous avons à examiner ce que l'hyposulfite devient à cette même température.

Or nous avons vu que, lorsqu'on chauffe les hyposulfites de soude ou de potasse jusqu'au rouge, dans un tube effilé, pour éviter l'action de l'air, on obtient un produit de couleur hépatique, qui est un mélange de 3 équivalents de sulfate et de 1 équivalent de quintisulfure. Il ne se dégage aucun gaz; un peu de soufre devient libre. La décomposition peut donc se représenter par cette équation :



La faible quantité de soufre qui devient libre pendant l'expérience provient de la décomposition partielle du quin-











fure de strontium et celui de  
 à admettre que les sulfures de  
 transforment en oxydes et en  
 moment même de leur dissol  
 l'expérience, peut-elle être  
 l'eau des sulfures potassique  
 le prouver expérimentalement  
 oxydes et des sulfures de ce  
 isoler; cependant, d'après qu  
 alcalins, il est disposé à croire  
 l'eau. Telle est la réaction a  
 fure de sodium et de potassi  
 chlorures correspondants; t  
 ment de chaleur que M. Be  
 de la dissolution dans l'eau,  
 Mais ces raisons n'ont pas u  
 plus d'analogie avec l'oxygèn  
 binaisons avec les métaux  
 oxydes qu'aux chlorures. Le  
 servé par M. Berthier indiqu  
 peut se réduire à une simple  
 auraient difficilement accept  
 appliquée à la dissolution de  
 refuse à admettre dans la mè  
 et un hydrosulfate de sulfure  
 turé, quand il suffit d'ajoute  
 dissolution concentrée de sul  
 pour obtenir des cristaux d  
 Mais les affinités peuvent va  
 des liqueurs et la tendance de  
 pothèse de M. Henri Rose re  
 gagement d'hydrogène sulfu  
 sulfite qui nous occupe en ce moment.

Supposons, en effet, que le sulfure de sodium soit  
 formé dans l'eau de la même manière que les sulf































ligne à peu près, les extrémités de deux fils de platine vont plonger dans l'eau pure qui remplit les deux cavités extrêmes de la pile musculaire. Afin d'obtenir plus promptement les signes de la décomposition de l'iodure, j'ai augmenté l'étendue des extrémités du fil de platine qui plongent dans les cavités de la pile, en entortillant un peu ce fil à ses extrémités; j'ai aussi l'habitude de mouiller le papier trempé dans la solution d'iodure de potassium avec une solution d'amidon, additionnée de quelques gouttes de solution de chlore dissous dans l'eau. Quelques instants après que le circuit est fermé, on aperçoit une tache jaune-bleue qui se forme autour du fil de platine qui se termine dans la cavité de la pile où plonge la partie externe du muscle.

Avec une pile formée de 20 éléments de demi-cuisse de grenouilles, j'ai de même obtenu d'une manière distincte les signes de tension à l'aide d'un condensateur insensible. A cet effet, je faisais communiquer une des extrémités de la pile avec le sol, tandis que l'autre extrémité communiquait avec le plateau du condensateur. J'ai souvent répété cette expérience, tantôt en faisant communiquer la partie interne du muscle avec le condensateur, et l'externe avec le sol, tantôt en opérant en sens inverse. J'ai de même expérimenté la pile musculaire, en mettant une de ses extrémités en communication avec un des plateaux du condensateur, et l'autre extrémité avec l'autre plateau. J'ai toujours obtenu à l'électroscope des signes distincts et constants d'électricité négative provenant de la partie interne du muscle, et de positive de la surface externe.

J'ai encore étudié les lois du courant musculaire en opérant dans le vide ou dans des gaz différents de l'air atmosphérique. C'est avec l'appareil *fig. 2* que toutes mes expériences ont été faites dans ces milieux.

En résumant les résultats obtenus des diverses et nombreuses expériences que j'ai faites afin de découvrir l'influence de différents milieux gazeux (l'air, l'air très-raréfié































trace de sang ou d'autre liquide répandue sur la surface de ses induites ont également existé.

J'ai coupé avec un rasoir, on surface des muscles, j'ai ensuite galvanoscopique sur le plan in contraction induite existait.

Les mêmes phénomènes ont nerf de la grenouille galvanofaçon que l'extrémité de ce nerf même, et vint former une espèce

J'ai voulu voir de même si les taient aussi lorsque le nerf de la n'avait pas été coupé. J'ai, pour de manière à conserver le nerf comment: Après avoir écorché les viscères, ensuite les os et les lèment les muscles de la cuisse, le nerf. De cette manière, j'ai tème nerveux est intact, et qui filament nerveux, c'est-à-dire l d'une cuisse. La grenouille étant une autre à la manière ordinaire thine, ainsi que j'en ai donné pose le nerf de la grenouille sur les cuisses de l'autre grenouille les contractions musculaires, induites, ainsi qu'on les a en galvanoscopique, et l'on a, dans tractions dans les muscles du dos la grenouille induite. Nous aurons revenir sur cette expérience, de laquelle, pour le nous nous bornons à conclure que les contractions s'obtiennent aussi lorsque le nerf qui repose sur l'induite en contraction est dans un état parfait d'intégrité.



muscles de la cuisse n'entrent pas en contraction ; la contraction induite manque.

En opérant sur des lapins ou sur des chiens, j'ai pu avec le courant électrique sur les filets nerveux qui se distribuent aux reins, à l'estomac, aux intestins ; en attendant que le nerf de la grenouille galvanoscopique était étendu sur ces diverses parties, dans les mêmes conditions dans lesquelles ils se trouve placé sur les muscles : je n'ai jamais obtenu aucun signe de contraction induite.

J'ai cherché aussi à découvrir s'il y avait contraction induite en appliquant le nerf de la grenouille galvanoscopique sur le nerf excité. A cet effet, il suffit de préparer deux grenouilles galvanoscopiques et d'étendre le nerf de l'une sur le nerf de l'autre, dans les points rapprochés de la patte. Pour faire cette expérience avec tout le soin nécessaire, on dispose les deux grenouilles sur de la térébenthine. Alors, ou au moyen du courant, ou avec un autre excitant quelconque, on irrite les points supérieurs du nerf de la grenouille, que je continuerai d'appeler inducteur ; il n'y a aucune contraction induite dans la grenouille galvanoscopique, tandis que cette contraction existe immédiatement si son nerf est étendu sur le gastronémien de l'autre grenouille. Il est inutile de dire qu'en se servant du courant pour exciter les contractions, on ne doit jamais placer les pôles de la pile en contact ou à proximité du nerf de la grenouille galvanoscopique. On devra conclure, de l'expérience susmentionnée, qu'un nerf excité, et dans lequel certainement circule la cause qui développe la contraction dans le muscle, et la sensation dans le cerveau n'agit pas sur le nerf de la grenouille galvanoscopique, bien qu'il soit en contact avec lui.

J'ajouterai encore l'expérience suivante : j'ai découvert avec le plus grand soin possible le cerveau d'une grenouille préparée de la manière ordinaire, et, sur ce cerveau, j'ai étendu le nerf de la grenouille galvanoscopique. Dans































conclure que ces sels peuvent être considérés, pris isolément, comme des agents actifs dans la fertilisation des terres, ou leur influence est-elle subordonnée à l'existence des produits azotés?

4°. Dans les engrais organiques habituels, il existe des matières non azotées. Ces matières prennent-elles une part importante dans la fertilisation; ou, en d'autres termes, existe-t-il des engrais formés de matières organiques non azotées, qui soient susceptibles de quelque énergie d'action? Ainsi, l'huile qui fait partie des tourteaux contribue-t-elle à donner à cet engrais ses propriétés actives?

5°. L'influence efficace de l'emploi des sels ammoniacaux et des nitrates s'exerce-t-elle encore après une première récolte? Quelle est la limite de la durée de l'action de ces sels?

Il est facile de comprendre, au seul énoncé de ces questions, que ce ne saurait être dans les résultats d'expériences d'une seule année, qu'on en trouvera la solution complète; que cette solution ne peut être acquise que par une série d'essais se succédant d'année en année, et dirigés d'après un plan bien raisonné, pour les faire concourir tous à simplifier l'un des problèmes les plus compliqués de la physiologie végétale.

Le travail que je viens livrer aujourd'hui à l'appréciation des savants et des agronomes n'est donc qu'un échelon de plus, destiné à atteindre le but que je me suis proposé, et consacrant à des expériences agronomiques les prairies qui entourent mes usines de Loos. J'ai consigné, dans le tableau qui suit, les résultats des essais faits en 1844, en mettant en regard le produit en foin et en regain. Les essais ont eu lieu, comme en 1843, sur un pré, dans des conditions égales de fertilité et d'exposition; ce champ d'expérimentation a été divisé en compartiments d'une contenance de 3 ares chacun, et séparés par des rigoles; des compartiments sans





























































le prétend aussi Davy, qui a vu des plantes prospérer lorsqu'elles étaient arrosées avec de l'eau contenant  $\frac{1}{300}$  de carbonate de potasse.

Afin de pouvoir apprécier de semblables effets, le 13 juillet, j'ai introduit dans 30 grammes d'eau retenant en dissolution 1 décigramme de carbonate de potasse pur, un jeune haricot pourvu de ses racines, encore muni de ses deux feuilles primordiales, et un rameau de rosier terminé par un bouton prêt à s'épanouir. Ces deux plantes se sont assez bien conservées dans cette liqueur pendant quelques jours; mais, le 22 juillet, elles étaient presque entièrement flétries: d'où il résulte que, si le carbonate de potasse peut servir à la végétation, la dose à laquelle je l'ai employé était beaucoup trop forte. Il m'a paru que la liqueur dans laquelle ces deux plantes ont végété avait perdu, en partie, ses propriétés alcalines.

On a vu que les faits exposés ci-dessus sont en opposition avec l'opinion des agriculteurs, qui d'un commun accord regardent l'urine putréfiée étendue d'eau comme réunissant toutes les conditions convenables pour activer la végétation. A la vérité, on pourrait objecter que ce liquide n'agit peut-être avantageusement sur les plantes que d'une manière indirecte; mais, dans tous les cas, ce sujet important et obscur a besoin d'être étudié avec soin par d'habiles agronomes.



## NOTE SUR L'AMIDON NORMAL DES TOILES DE CHANVRE;

PAR M. F. MALAGUTI,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Rennes.



Il se présente une question chimique qui intéresse au plus haut degré l'industrie des toiles de chanvre pour la *marine*.





























II. 08<sup>r</sup>,480 d'une autre préparation également par la fusion, mais séchés à 250 degrés, ont donné 0,318 d'oxyde de cuivre.

III. 08<sup>r</sup>,621 d'une troisième préparation, décomposés sur du cuivre métallique, ont donné 0,075 d'eau.

IV. 08<sup>r</sup>,863 précipités par l'ammoniaque en quantité insuffisante, et séchés à 250 degrés, ont donné 0,573 d'oxyde de cuivre.

V. 08<sup>r</sup>,388 du sel précédent, séchés seulement à 100 degrés, ont donné 0,257 d'oxyde de cuivre.

VI. 18<sup>r</sup>,037 précipités par un excès d'ammoniaque, de manière qu'une partie du sel s'était redissoute, et séchés à 100 degrés, ont donné 0,687 d'oxyde de cuivre.

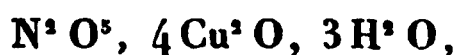
VII. 18<sup>r</sup>,749 de ce sel, préparés par précipitation et séchés à 100 degrés, ont donné 0,213 d'eau.

VIII. 18<sup>r</sup>,1595 d'un autre sel, préparés par la fusion du nitrate cristallisé et séchés à 150 degrés, ont donné 0,138 d'eau.

Ces analyses donnent, pour la composition du sous-nitrate de cuivre :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Oxyde de cuivre..	66,1	66,2	"	66,2	66,2	66,2	"	"
Eau.....	"	"	11,8	"	"	"	12,0	11,9

Ces résultats démontrent que le sous-nitrate de cuivre ne présente pas la composition que lui assigne M. Graham. Sa véritable formule est



ou, dans ma notation,



le nitrate cristallisé étant



Voici les nombres exigés par ma formule :

Oxyde de cuivre.....	66,3
Eau.....	11,4

On voit, d'après cela, que la théorie de M. Graham ne se trouve pas confirmée par l'expérience.

Il est remarquable que le sous-nitrate de cuivre ne puisse pas perdre son eau sans se détruire tout à fait ; sous ce rap-



































est important et va nous servir à trouver la clef de la réaction. Le résidu constitue le prétendu phosphure d'azote, ou, comme je l'appelle, le *phospham*.

I. 08<sup>r</sup>,3795 du produit calciné avec l'oxyde de cuivre ont donné 0,023 d'eau.

II. 08<sup>r</sup>,440 du même produit calciné avec de l'oxyde de plomb ont donné 0,035 d'eau.

III. 08<sup>r</sup>,506 d'un autre produit qui avait été maintenu au rouge dans un courant de gaz ammoniac ont donné, avec l'oxyde de cuivre, 0,040.

IV. 08<sup>r</sup>,533 du même produit ont donné avec de l'oxyde de plomb et de l'acide nitrique, 0,050.

Ces expériences donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Phosphore .....	"	"	"	50,4
Hydrogène .....	0,67	0,88	0,88	"

B. Voici un autre procédé qui a été indiqué par MM. Liebig et Wöhler. Du sel ammoniac sublimé fut disposé dans un long tube placé sur une grille à analyses, et chauffé à l'aide de quelques charbons, pendant qu'on y faisait passer des vapeurs de perchlorure de phosphore. Le produit fut *lavé* et calciné au rouge : il dégagea, outre le sec ammoniac, *de l'ammoniaque libre*.

Ce produit a donné les résultats suivants :

I. 08<sup>r</sup>,230 de matière ont donné 0,008 d'eau.

II. 08<sup>r</sup>,635 de matière ont donné 0,720 P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

	I.	II.
Phosphore .....	"	50,4
Hydrogène .....	0,34	"

La formule



exigerait :

P .....	200,00	52,5
H .....	6,25	1,6
N <sup>2</sup> .....	175,00	45,9
	<hr/>	<hr/>
	381,25	100,0

Malgré le peu d'accord entre le calcul et les nombres

























## AIGUILLE N° 15.

Le 24 novembre 1844 à...	<sup>h</sup> <sup>m</sup> 2.20	<sup>s</sup> $\tau' = 2,8950$	$t' = + 1,45$
	3.48	$\tau'' = 2,9182$	$t'' = + 17,05$

La première observation n'a pas été faite :  $\alpha = 0,000510$ .

Le 8 juin 1845 à.....	<sup>h</sup> <sup>m</sup> 4. 5	<sup>s</sup> $\tau = 2,9129$	$t = + 20,40$
	4.49	$\tau' = 2,8964$	$t' = + 1,90$
	6.49	$\tau'' = 2,9071$	$t'' = + 16,70$

d'où  $\alpha = 0,00282$ .

Le 15 juin 1845 à.....	<sup>h</sup> <sup>m</sup> 2.36	<sup>s</sup> $\tau = 2,9158$	$t = + 23,60$
	3.39	$\tau' = 2,8960$	$t' = + 1,50$
	5. 6	$\tau'' = 2,9127$	$t'' = + 21,25$

d'où  $\alpha = 0,00300$ .

## AIGUILLE N° 1.

Le 13 décembre 1844 à...	<sup>h</sup> <sup>m</sup> 11.34	<sup>s</sup> $\tau = 2,7643$	$t = + 12,75$
	0.42	$\tau' = 2,7583$	$t' = + 0,70$
	2. 5	$\tau'' = 2,7623$	$t'' = + 9,30$

d'où  $\alpha = 0,00178$ .

Le 21 décembre 1844 à...	<sup>h</sup> <sup>m</sup> 1. 0	<sup>s</sup> $\tau = 2,6485$	$t = + 15,20$
	3.28	$\tau' = 2,6425$	$t' = + 0,80$
	4.40	$\tau'' = 2,6466$	$t'' = + 9,50$

d'où  $\alpha = 0,000159$ .

Les observations du 13 et du 21 décembre n'ont pas été faites dans la même salle.

## AIGUILLE N° 2.

Le 21 décembre 1844 à...	<sup>h</sup> <sup>m</sup> 1.44	<sup>s</sup> $\tau = 2,4896$	$t = + 12,40$
	2.52	$\tau' = 2,4874$	$t' = + 1,10$
	5.10	$\tau'' = 2,4909$	$t'' = + 10,10$

d'où  $\alpha = 0,000113$ .

Le 29 juin 1845 à.....	<sup>h</sup> <sup>m</sup> 1.24	<sup>s</sup> $\tau = 2,5023$	$t = + 19,90$
	2.40	$\tau' = 2,4941$	$t' = + 1,05$
	4.21	$\tau'' = 2,5021$	$t'' = + 17,60$

d'où  $\alpha = 0,000184$ .

Quoique ces diverses déterminations ne s'accordent pa





De là une série d'équations de condition auxquelles peut s'appliquer la méthode des moindres carrés.

Pour faciliter le calcul, je change

$$1 + \alpha t - \alpha' t' \quad \text{en} \quad 1 + (\alpha + \alpha') \frac{t - t'}{2} + (\alpha - \alpha') \frac{t + t'}{2};$$

et comme le coefficient de  $\alpha + \alpha'$  est généralement très-petit, je suppose  $\alpha + \alpha'$  connu au moyen des expériences rapportées ci-dessus. Soit maintenant  $\rho$  la valeur moyenne de  $\frac{\tau'}{\tau}$  calculée sur l'ensemble des observations; il est clair que, dans chaque cas particulier,  $\frac{\tau'}{\tau\rho}$  sera un nombre déterminé, différant très-peu de l'unité et de la forme  $1 + \mu$ . Si donc on pose

$$(\alpha + \alpha') \frac{t - t'}{2} = \nu, \quad \frac{t + t'}{2} = \theta,$$

on aura

$$(1 + \mu)[1 + \nu + (\alpha - \alpha')\theta] = \text{constante},$$

ou plus simplement, à cause de la petitesse de  $\mu$ ,  $\nu$ , et de  $(\alpha - \alpha')\theta$ ,

$$(7) \quad \mu + \nu + (\alpha - \alpha')\theta = \text{constante}.$$

L'application du principe des moindres carrés à cette dernière formule n'offre plus de difficultés. On nommera  $\mu_0$ ,  $\nu_0$ ,  $\theta_0$  les valeurs moyennes de  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\theta$ , et la détermination de  $\alpha - \alpha'$  dépendra de la solution de l'équation différentielle relative à la somme des carrés des erreurs, savoir,

$$d\Sigma[\mu + \nu + (\alpha - \alpha')\theta - \mu_0 - \nu_0 - (\alpha - \alpha')\theta_0]^2 = 0.$$

J'ai traité de la sorte les observations faites avec les aiguilles n<sup>os</sup> 12 et 13 aux stations de Paris, Lyon, Paris (deuxième fois), Genève, Orsières, Aoste, Cormayeur, Chamounix, Chamounix (deuxième fois), Genève (deuxième fois), Thun, Faulhorn, Brienz, Berne, Soleure, Bâle, Besançon, Dijon, Paris (troisième fois) et Orléans. Après avoir adopté











TABLEAU N° I. — *Observations de l'intensité magnétique horiz  
avec l'aiguille n° 12.*

LIEUX.	DATES.	HEURES. Temps moyen du lieu.	TEMPÉRA- TURE t.	DURÉE d'une oscillation infinitement petite		VALEUR moyenne de K à	
				à t deg.	à 0 deg.	Munich.	Bruxelles.
	<b>1840.</b>	<sup>h</sup> <sup>m</sup>	<sup>o</sup>	<sup>s</sup>	<sup>s</sup>		
Paris .....	23 juin.	1.50 s.	+ 20,8	3,0626	3,0448	"	"
	<b>1844.</b>						
Lyon. ....	28 juin.	2.56 s.	+ 23,2	2,9546	2,9355	1,0017	1,0013
Paris.....	7 juillet.	0.34 s.	+ 19,4	3,0669	3,0504	0,9991	0,9997
Genève. ....	20 juillet.	3.48 s.	+ 17,3	2,9519	2,9377	1,0009	1,0015
Orsières.....	12 août.	8.38 m.	+ 14,0	2,9613	2,9497	0,9988	0,9987
Saint-Bernard ..	13 août.	0.17 s.	+ 17,9	2,9636	2,9488	1,0003	0,9998
Saint-Bernard ..	14 août.	6.29 m.	+ 5,8	2,9540	2,9493	0,9997	0,9993
Aoste. ....	14 août.	6.47 s.	+ 17,3	2,9487	2,9345	1,0007	0,9998
Cormayeur. ....	16 août.	5.51 s.	+ 15,1	2,9516	2,9392	1,0013	1,0012
Laseigne (col) ..	17 août.	1.47 s.	+ 10,7	2,9472	2,9384	1,0009	1,0008
Chapiu.....	17 août.	5.42 s.	+ 14,0	2,9504	2,9389	1,0005	1,0007
Bonhomme (col).	18 août.	8.50 m.	+ 13,8	2,9517	2,9403	0,9992	0,9985
Contamine. ....	18 août.	1.25 s.	+ 17,4	2,9545	2,9401	1,0004	1,0005
Voza (col).....	18 août.	6.19 s.	+ 10,0	2,9570	2,9488	1,0008	1,0007
Voza (col).....	19 août.	8. 2 m.	+ 11,7	2,9534	2,9437	0,9992	0,9989
Chamounix.....	20 août.	6.58 m.	+ 10,3	2,9534	2,9449	0,9998	0,9994
Chamounix ....	5 sept.	1.49 s.	+ 16,2	2,9531	2,9397	0,9994	0,9994
Genève.....	10 sept.	0.53 s.	+ 27,2	2,9754	2,9530	0,9992	0,9995
Thun .....	17 sept.	3.24 s.	+ 23,1	2,9810	2,9619	0,0993	0,9991
Faulhorn.....	27 sept.	6.28 m.	+ 4,6	2,9611	2,9573	0,9995	0,9994
Brienx .....	7 octob.	8.22 m.	+ 14,2	2,9711	2,9593	0,9994	0,9991
Berne.....	12 octob.	2.33 s.	+ 16,3	2,9796	2,9661	0,9997	0,9998
Soleure .....	14 octob.	11. 5 m.	+ 14,7	2,9924	2,9801	0,9995	0,9994
Bâle.....	17 octob.	9.29 m.	+ 13,3	2,9956	2,9845	0,9988	0,9985
Besançon.....	19 octob.	2.20 s.	+ 12,4	2,9991	2,9887	0,9998	1,0002
Dijon.....	20 octob.	11.50 m.	+ 14,1	3,0090	2,9971	0,9991	0,9991
Paris .....	15 nov.	0. 5 s.	+ 12,5	3,0749	3,0642	0,9994	0,9998
Orléans.....	27 déc.	3.52 s.	+ 8,1	3,0423	3,0354	0,9999	1,0006

*Nota.* — m. et s. dans la colonne des « Heures » signifient matin et soir.





**TABEAU n° III. — Résumé des observations de l'intensité magnétique horizontale.**



J'ai admis  $d = -0,0210$ ,  $D = +0,0036$ ; les intensités ramenées, d'après ces valeurs de  $d$  et de  $D$ , à la verticale de la station moyenne, ont été inscrites dans la dernière colonne du tableau n° III.

L'effet de la différence des altitudes devrait maintenant se manifester sur les nombres de cette dernière colonne. Soient  $H$  les intensités horizontales ramenées à la même verticale, et  $h$  les altitudes correspondantes; soient  $H_0$ ,  $h_0$  les deux moyennes des quinze valeurs de  $H$  et de  $h$ , savoir,  $H_0 = 1,0771$ ,  $h_0 = 2,055$ . On aura pour  $\delta$  les quinze valeurs données par la formule

$$\frac{(H - H_0)}{H_0(h - h_0)};$$

et comme ces valeurs doivent concourir à la formation de la valeur la plus probable proportionnellement aux carrés de  $h - h_0$ , on aura

$$\delta = \frac{\sum \left( \frac{H - H_0}{H_0} \right) (h - h_0)}{\sum (h - h_0)^2} = -0,00009.$$

Cette valeur de  $\delta$  est très-faible, et je dois faire remarquer qu'elle est inférieure à l'erreur dont est passible sa détermination.

J'ai discuté de la même manière les trois observations faites à Thun, au Faulhorn et à Brienz. Après avoir ramené les trois intensités horizontales observées à la verticale de la station moyenne (latitude  $46^\circ 43',6$ , longitude  $5^\circ 33',6$ ), je trouve

$$\delta = -0,00090,$$

décroissement beaucoup plus rapide que celui qu'indiquent les observations faites autour du Mont-Blanc.

On voit qu'il serait imprudent de conclure de ces observations la valeur du décroissement de l'intensité horizontale avec la hauteur. Je me borne à regarder comme très-





















destiné à lui être comparé, et ayant pris la température de l'air ambiant, il ne restait plus qu'à noter le degré du thermomètre, à mesurer la différence des hauteurs mercurielles, et enfin à reconnaître le volume occupé par la vapeur et l'air. Ce volume n'éprouvait ordinairement, par les changements de hauteur du mercure, que des variations trop faibles pour qu'il fût utile d'y avoir égard. Dans tous les cas, il m'était facile de m'en rendre compte.

J'avais alors tous les éléments nécessaires pour arriver à la connaissance de la densité cherchée.

Appelons :

$V$  le nombre de litres occupés par l'air laissé par la machine pneumatique ;

$t$  sa température ;

$f$  sa force élastique qui est donnée par la différence des niveaux observés, après la petite correction relative à la dilatation du mercure et du métal du catéthomètre ;

$P$  le poids en milligrammes du corps qui se réduit en vapeur ;

$V'$  le volume du mélange de vapeur et d'air ;

$t'$  sa température ;

$f'$  sa force élastique, et enfin  $a'$  le coefficient de la dilatation apparente de l'air dans le verre sous une faible pression. J'ai admis pour sa valeur le nombre 0,00363.

La même masse d'air, en passant de la température  $t$  à la température  $t'$ , et du volume  $V$  au volume  $V'$ , ayant primitivement  $f$  pour force élastique, en acquerra une représentée par

$$f \times \frac{1 + at'}{1 + at} \times \frac{V}{V'}.$$

La force élastique qui appartiendrait à la vapeur seule dans les conditions d'observation serait donc

$$f' = \frac{f(1 + at')V}{(1 + at)V'},$$

en supposant toutefois, comme on l'admet ordinairement,

















Températures.	Pressions.	Densités.
10,5	14,69	3,23
12,5	15,20	3,14
16,0	15,97	3,13
20,0	16,67	2,94
24,5	17,39	2,86
30,0	18,28	2,76
18,5	23,53	3,23
22,0	25,17	3,05
29,0	27,40	2,83
34,5	28,94	2,77
99,5	690	2,52
99,5	684	2,49
99,5	676	2,46
99,5	662	2,44
99,5	641	2,42
99,5	619	2,41
99,5	602	2,40
99,5	557	2,34
101,0	693	2,44
101,0	650	2,41
105,0	691	2,35
105,0	650	2,33
105,0	630	2,32
108,0	627	2,31
111,5	690	2,25
111,5	690	2,22
115,5	649	2,20
115,5	640	2,16
117,5	688	2,13
118,0	650	2,13
124,5	670	2,06
124,5	640	2,04
125,5	687	2,05
125,5	645	2,03
184,0	750	1,68
216,0	690	1,61

Le procédé que j'ai décrit à l'occasion de l'acide acétique, m'a servi pour les observations faites entre 10 et 35 degrés.

Les expériences dans lesquelles la vapeur était chauffée aux degrés compris entre 99 et 126 ont été exécutées :



suivants, qui doivent à peu près se correspondre :

	A la température de 15 degrés.			A la température de 20 degrés.			
Pressions...	2,6	7,6	15,8	2,7	8,0	16,7	24,2
Densités....	2,87	2,93	3,06	2,80	2,85	2,94	3,15

	A la température de 25 degrés.				A la température de 30 degrés.			
Pressions...	2,9	8,4	17,5	26,2	3,1	8,8	18,3	27,8
Densités....	2,71	2,77	2,85	2,94	2,61	2,70	2,76	2,81

Aux températures peu élevées, le poids spécifique de l'acide formique gazéifié peut atteindre et même dépasser le double de ce qu'il est, au delà de 200 degrés. Mais alors la force élastique de la vapeur n'est pas bien éloignée de la tension maximum. Voudrait-on soutenir l'hypothèse qui prêterait à l'acide formique deux sortes de groupes moléculaires, correspondant respectivement aux densités 1,59 et 3,18 ; on combattrait l'objection qui se baserait sur l'existence de densités supérieures au dernier nombre cité, en répondant que, quand l'expérience assigne à la vapeur ces fortes pesanteurs spécifiques, elle subit une influence spéciale, dont la puissance se fait généralement sentir sur toutes sortes de vapeurs, et entre autres sur la vapeur aqueuse, comme l'a récemment démontré M. Regnault ; en un mot, on en attribuerait la cause aux conséquences encore très-obscurcs de conditions trop voisines du point de saturation.

### *Acide sulfurique.*

La dilatation de l'acide sulfurique gazéifié n'est pas moins anormale que celle des vapeurs acétique et formique. C'est ce que démontrent les densités réunies dans le tableau qui suit :





(ou sulfate normal G) est susceptible d'une décomposition par laquelle il se partagerait en anhydre et en eau libre, soit partiellement, soit complètement, selon le degré de la chaleur.

J'ai déjà fait connaître les densités de plusieurs vapeurs dans lesquelles on pouvait raisonnablement croire à l'existence d'une scission analogue. Dans la seconde partie de ce Mémoire, j'en produirai encore d'autres exemples. Je montrerai aussi que le soufre en vapeur est sujet, de même que les corps composés observés par M. Cahours et par moi, à de remarquables anomalies dans sa dilatation.



## MÉMOIRE

Sur un nouveau procédé de dosage du fer par la voie humide ;

PAR M. FRÉDÉRIC MARGUERITTE.

L'analyse des minerais de fer a de tout temps fixé l'attention des chimistes, en raison de l'importance de leur exploitation, et le développement considérable qu'ont pris, depuis quelques années surtout, les établissements métallurgiques, a donné à la détermination quantitative de ce métal un nouveau degré d'intérêt.

Parmi les divers modes d'analyse, il en est un qui est généralement employé : il consiste à simuler en petit l'opération qui s'effectue en grand dans un haut fourneau ; c'est-à-dire que le minerai, après avoir été mélangé avec les fondants appropriés à sa nature, est soumis, dans un creuset brasqué, à une température élevée et soutenue. On obtient ainsi un culot de fonte dont le poids sert à indiquer la richesse en fer du minerai. Mais on conçoit aisément que ce procédé ne puisse être très-rigoureux, car l'exacti-



































En supposant que la molécule de ce composé donne deux volumes de vapeur, on aurait 3,259, nombre qui se confond sensiblement avec les précédents.

On voit donc que le bisulfure de méthyle possède un groupement moléculaire semblable à celui du sulfure simple.

Lorsqu'on remplace le bisulfure de potassium par le persulfure de ce métal, dans la préparation précédente, on obtient encore une quantité notable de bisulfure de méthyle; mais il distille en dernier lieu, vers 200 degrés environ, un produit de couleur ambrée plus sulfuré que le précédent, et se comportant, avec l'acide nitrique et le chlore, d'une manière analogue.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. 0,508 de matière m'ont donné 0,222 d'eau et 0,367 d'acide carbonique.

II. 0,384 du même produit m'ont donné 2,120 de sulfate de baryte; soit 0,290 de soufre, ou 75,6 pour 100.

III. 0,620 d'une seconde préparation m'ont donné 0,269 d'eau et 0,438 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	19,70	"	19,26	C <sup>4</sup> ....	150,0	19,05
Hydrogène .. .	4,85	"	4,80	H <sup>6</sup> ....	37,5	4,76
Soufre.....	"	75,6	"	S <sup>3</sup> ....	600,0	76,19
					<hr/>	<hr/>
					787,5	100,00

Le point d'ébullition élevé de cette substance, et la légère altération qu'elle éprouve de la part de la chaleur, m'ont empêché de prendre la densité de sa vapeur; mais les analyses qui précèdent démontrent d'une manière bien évidente l'existence du trisulfure de méthyle.

Il demeure donc bien établi, par les analyses que je viens de rapporter, que le méthyle peut fournir deux nouvelles combinaisons sulfurées bien définies : ce radical







J'ai fait deux analyses de ce composé qui m'ont conduit à des résultats identiques à ceux que ce chimiste avait antérieurement obtenus. J'ai pris, en outre, la densité de sa vapeur, ce qui m'a donné :

Température de l'air .....	18°
Température de la vapeur.....	212°
Excès du poids du ballon .....	0 <sup>gr</sup> ,435
Capacité du ballon.....	224 <sup>cc</sup>
Baromètre.....	0 <sup>m</sup> ,762
Air restant.....	0

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre....	5,550
Et, par suite, pour la densité cherchée.....	4,270
Le calcul donnerait .....	4,240

en supposant que la molécule de ce composé fournisse 2 volumes de vapeur.

En distillant un mélange de sulfovinat de chaux et de persulfure de potassium, on obtient beaucoup de bisulfure d'éthyle ; mais il passe, à la fin de la rectification du produit brut, un liquide jaunâtre très-peu volatil et qui donne, à l'analyse, des nombres qui tendent à le faire considérer comme un trisulfure d'éthyle.

Le chlore attaque vivement les deux composés précédents, surtout sous l'influence de la radiation solaire.

L'acide nitrique de concentration moyenne les attaque également avec énergie ; une portion du soufre passe à l'état d'acide sulfurique, il se produit, en outre, un acide copulé susceptible de former, avec la potasse, la baryte et l'oxyde de plomb, des sels solubles et cristallisables.

### *Sulfocyanure d'éthyle.*

En distillant un mélange de parties égales de sulfovinat de chaux et de sulfocyanure de potassium, tous deux en dissolution concentrée, on obtient un liquide jaunâtre qui, purifié par des lavages à l'eau, une digestion sur du chlorure de calcium et une rectification ménagée, se présente sous la forme d'un liquide incolore et très-limpide, doué









6°. Les métaux des oxydes  $R^4O^3$  ( $R^3O^3$  notation ordinaire) ne remplaçant pas l'hydrogène atome à atome, il en résulte que, dans toutes les combinaisons qui correspondent à ces oxydes, la somme des atomes de l'hydrogène, des métaux, de l'azote, etc., n'est jamais divisible par 4.

A l'aide d'une hypothèse très-simple que j'ai indiquée ailleurs (1), on peut faire rentrer le sixième corollaire dans le cinquième.

Dans une notation qui correspond à 2 volumes, les valeurs précédentes sont nécessairement à diviser par 2. A cause de la simplicité des formules, je donnerai, avec M. Gerhardt, la préférence à cette seconde notation. Nos deux propositions peuvent alors se fondre en une seule et se formuler de la manière suivante :

*Dans toute substance organique, la somme des atomes de l'hydrogène, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, des métaux et des corps halogènes doit être un nombre pair.*

Quelques critiques m'ont déjà été adressées sur cette proposition; mais, comme elles ont été faites dans l'intention de me dénigrer, et non d'éclairer la science, je les passerai sous silence.

Ma proposition sur les corps azotés se lie intimement aux équivalents de M. Gerhardt; si ceux-ci sont vrais, elle en devient une conséquence naturelle. Afin d'éclairer le lecteur sur cette question importante, je vais donner une liste de toutes les combinaisons azotées; je la diviserai en plusieurs tableaux: le premier renfermera les combinaisons dont les formules s'accordaient déjà avec les équivalents de M. Gerhardt et ma proposition, avant que nous ne les eussions publiés.

Le second comprendra les corps sur l'analyse desquels on peut compter, mais dont les équivalents sont, selon nous, mal déterminés.

---

(1) *Revue scientifique.*



I. — *Tableau des combinaisons azotées qui s'accordaient avec nos propositions avant leur première publication.*

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
Ammoniaque.....	$\text{H}^1 \text{N}$	Acétate d'ammoniaque..	$\text{C}^2 \text{H}^1 \text{NO}^3$
Ammoniaque trichlorée (chlorure d'azote)....	$\text{Cl}^3 \text{N}$	Acétate d'amm. trichloré	$\text{C}^2 \text{H}^1 \text{Cl}^3 \text{NO}^3$
Ammoniaq. biiodée (io- dure d'azote).....	$\text{HI}^2 \text{N}$	Acide cacodylique.....	$\text{C}^2 \text{H}^1 \text{AsO}^3$
Acide azotique.....	$\text{HNO}^3$	Acide argentofulminiq..	$\text{C}^2 \text{HAgN}^3 \text{O}^3$
Acide cyanhydrique....	$\text{CHN}$	Acide oxamique. ....	$\text{C}^2 \text{H}^2 \text{NO}^3$
Cyanhydrate d'ammon..	$\text{CH}^4 \text{N}^3$	Oxamate d'ammoniaque.	$\text{C}^2 \text{H}^6 \text{N}^3 \text{O}^3$
Acide cyanique.....	$\text{CHNO}$	Oxaméthylane.....	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{NO}^3$
Cyanate d'ammoniaque.	$\text{CH}^4 \text{N}^3 \text{O}$	Oxalate acide d'ammon	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{NO}^4$
Chlorhydrate d'urée....	$\text{CH}^5 \text{ClN}^3 \text{O}$	Oxalométhylate d'amm.	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{NO}^4$
Azotate d'urée.....	$\text{CH}^5 \text{N}^3 \text{O}^4$	Chlorure de cacodyle...	$\text{C}^2 \text{H}^6 \text{ClAs}$
Azotate argentique.....	$\text{CH}^4 \text{AgN}^3 \text{O}^4$	Éther nitreux.....	$\text{C}^2 \text{H}^5 \text{NO}^3$
Chlorate d'urée sodique.	$\text{CH}^6 \text{SClN}^3 \text{O}$	Éther nitrique.....	$\text{C}^2 \text{H}^5 \text{NO}^3$
Acide cyanique sulfuré.	$\text{CHNS}$	Sulfovinat d'ammon...	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{NO}^3 \text{S}$
Acide cyanique sélénie.	$\text{CHNSe}$	Acide phosphovinique..	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{PhO}^4$
Formiate d'ammoniaque.	$\text{CH}^5 \text{NO}^3$	Phosphovinat d'amm..	$\text{C}^3 \text{H}^{10} \text{PhNO}^4$
Oxychlorocarb <sup>te</sup> d'amm.	$\text{CH}^4 \text{ClNO}^3$	Acide arséniovinique...	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{AsO}^4$
Acide carbamique... ..	$\text{CH}^3 \text{NO}^3$	Arséniovinat d'ammon.	$\text{C}^3 \text{H}^{10} \text{AsNO}^4$
Carbamate d'ammoniaq.	$\text{CH}^6 \text{N}^3 \text{O}^3$	Acide phosphovineux...	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{PhO}^3$
Carbonate acide d'amm.	$\text{CH}^5 \text{NO}^3$	Carbovinat d'ammon..	$\text{C}^3 \text{H}^3 \text{NO}^3$
Acide thiocarbamique..	$\text{C}^2 \text{H}^4 \text{N}^3 \text{S}^3$	Xanthate d'ammoniaque.	$\text{C}^3 \text{H}^3 \text{NOS}^3$
Acide d'ammoniaque...	$\text{C}^2 \text{H}^{10} \text{N}^4 \text{S}^3$	Sulfaméthane.....	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{NO}^3 \text{S}$
Sulfocyanogène bihydro- sulfuré.....	$\text{C}^2 \text{H}^4 \text{N}^3 \text{S}^4$	Uréthane.....	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{NO}^3$
Azotate de méthyle. ....	$\text{CH}^3 \text{NO}^3$	Oxaméthane.....	$\text{C}^4 \text{H}^7 \text{NO}^3$
Sulfaméthylane.....	$\text{CH}^5 \text{NO}^3 \text{S}$	Oxaméthane quintichloré	$\text{C}^4 \text{H}^2 \text{Cl}^5 \text{NO}^3$
Uréthylane.....	$\text{CH}^5 \text{NO}^3$	Acide parabanique.....	$\text{C}^4 \text{H}^6 \text{N}^3 \text{O}^3$
Sulfométhylate d'amm.	$\text{CH}^7 \text{NO}^4 \text{S}$	Taurine.....	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{NO}^3 \text{S}$
Méthyl. hyposulf. d'am.	$\text{CH}^7 \text{NO}^3 \text{S}$	Métacétonate d'ammon.	$\text{C}^3 \text{H}^3 \text{NO}^3$
Chlorélaïl hyposulfate		Métacétonate bibromé..	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{Br}^2 \text{NO}^3$
d'ammoniaque.....	$\text{CH}^6 \text{ClNO}^3 \text{S}$	Chlorosuccate d'ammon.	$\text{C}^3 \text{H}^6 \text{Cl}^3 \text{NO}^3$
Chloroform - hyposulfate		Chlorure de cyanogène.	$\text{CClN}$
d'ammoniaque... ..	$\text{CH}^6 \text{Cl}^3 \text{NO}^3 \text{S}$	Chlorure solide.....	$\text{C}^3 \text{Cl}^3 \text{N}^3$
Chlorocarbo-hyposulfate		Acide cyanhydr. chloré.	$\text{C}^3 \text{HCl}^3 \text{N}^3$
d'ammoniaque.....	$\text{CH}^4 \text{Cl}^3 \text{NO}^3 \text{S}$	Mélatamine.....	$\text{C}^3 \text{H}^6 \text{N}^3$
Arsine.....	$\text{C}^2 \text{H}^5 \text{As}$	Amméline.....	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{N}^3 \text{O}$
Ammonialdéhyde.....	$\text{C}^2 \text{H}^7 \text{NO}$	Amméline nitrique.....	$\text{C}^3 \text{H}^6 \text{N}^3 \text{O}^4$
Acétamide trichlorée...	$\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}^3 \text{NO}$	Poliène.....	$\text{C}^3 \text{H}^6 \text{N}^3$
		Acide cyanurique.....	$\text{C}^3 \text{H}^3 \text{N}^3 \text{O}^3$
		Acide d'éthyle.....	$\text{C}^7 \text{H}^{18} \text{N}^3 \text{O}^4$
		Acide de méthyle.....	$\text{C}^5 \text{H}^9 \text{N}^3 \text{O}^4$



## Suite du tableau n° I.

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
Aniline. ....	$C^6 H^7 N$	Sel d'ammoniaque. ....	$C^6 H^6 I^3 N^3 O^3$
Aniline chlorée. ....	$C^6 H^6 Cl N$	Chloranilamide. ....	$C^6 H^4 Cl^3 N^3 O^3$
Aniline bromée. ....	$C^6 H^6 Br N$	Acide oxypicrique. ....	$C^6 H^3 N^3 O^3$
Aniline nitrée. ....	$C^6 H^6 N^3 O^3$	Sel d'ammoniaque. ....	$C^6 H^3 N^3 O^3$
Aniline bichlorée. ....	$C^6 H^5 Cl^2 N$	Acide chloranilamique. ..	$C^6 H^3 Cl^3 N O^3$
Aniline bibromée. ....	$C^6 H^5 Br^2 N$	Sel d'ammoniaque. ....	$C^6 H^5 Cl^3 N^3 O^3$
Aniline trichlorée. ....	$C^6 H^4 Cl^3 N$	Chloranilate d'ammon. ..	$C^6 H^5 Cl^3 N^3 O^3$
Aniline tribromée. ....	$C^6 H^4 Br^3 N$	Éther picrique. ....	$C^3 H^7 N^3 O^7$
Aniline chlorobromée. ..	$C^6 H^4 Cl^2 Br N$	Caproate d'ammoniaque. ..	$C^6 H^{16} N O^3$
Semibenzidam. ....	$C^3 H^4 N^3$	Adipate d'ammoniaque. ..	$C^6 H^{16} N^3 O^4$
Azotobenzide. ....	$C^6 H^5 N$	Mucamide. ....	$C^6 H^{13} N^3 O^6$
Urée anilique. ....	$C^7 H^5 N^3 O$	Mucate d'ammoniaque. ..	$C^6 H^{16} N^3 O^5$
Chlorocyanilide. ....	$C^{15} H^{12} Cl N^5$	Mucovinate d'ammon. ...	$C^3 H^{17} N O^5$
Fluosilicanilide. ....	$C^{24} H^{33} F^{11} N^4 Si^3 O^8$	Pyrotérébylate d'ammon. ..	$C^6 H^{18} N O^3$
Sulfocarbonilide. ....	$C^7 H^5 N^2 S$	Coménate d'ammoniaque. ..	$C^6 H^9 N O^4$
Formianilide. ....	$C^7 H^7 N O$	Métagallate d'ammon. ...	$C^6 H^7 N O^3$
Oxanilide. ....	$C^{14} H^{12} N^3 O^3$	Aconitate d'ammoniaque. ..	$C^6 H^9 N O^6$
Benzanilide. ....	$C^{11} H^{11} N O$	Citrate d'ammoniaque. ..	$C^6 H^{14} N^3 O^7$
Chlorhydrate d'aniline. ..	$C^6 H^5 Cl N$	Benzonitryle. ....	$C^6 H^5 N$
Sulfocyanure d'aniline. ..	$C^7 H^7 N^2 S$	Cyanure de benzoïle. ....	$C^3 H^5 N O$
Acide sulfanilique. ....	$C^6 H^7 N S O^3$	Hydrobenzamide. ....	$C^{31} H^{18} N^3$
Sulfanilate d'aniline. ...	$C^{12} H^{14} N^2 S O^3$	Amarine. ....	$C^{31} H^{18} N^3$
Sulfanilate d'ammon. ...	$C^6 H^{10} N^2 S O^3$	Chlorhydrate d'amarine. ..	$C^{21} H^{19} Cl N^3$
Sulfobenzate d'ammon. ..	$C^6 H^9 N S O^3$	Sulfazoture de benzène. ..	$C^{63} H^{64} N^6 S^6$
Sulfophénate d'ammon. ..	$C^6 H^9 N S O^4$	Oxycyanure de benzène. ..	$C^{23} H^{18} N^2 O^3$
Phénate d'ammoniaque. ..	$C^6 H^9 N O$	Benzamide. ....	$C^7 H^7 N O$
Phénate d'amm. bromé. ..	$C^6 H^5 N Br O$	Benzoate d'ammoniaque. ..	$C^7 H^9 N O^3$
Phénate d'amm. bichloré. ..	$C^6 H^7 Cl^2 N O$	Acide nitrobenzoïque. ...	$C^7 H^5 N O^4$
Phénate d'amm. trichloré. ..	$C^6 H^6 Cl^3 N O$	Sel d'ammoniaque. ....	$C^7 H^3 N^3 O^4$
Phénate d'amm. tribrom. ..	$C^6 H^6 Br^3 N O$	Acide anthranilique. ....	$C^7 H^7 N O^3$
Phén. d'amm. quintichl. ..	$C^6 H^4 Cl^5 N O$	Sel d'ammoniaque. ....	$C^7 H^{10} N^3 O^3$
Acide phénique binitré. ..	$C^6 H^4 N^3 O^5$	Acide benzamique. ....	$C^7 H^7 N O^3$
Sel d'ammoniaque. ....	$C^6 H^7 N^3 O^5$	Sulfobenzoate d'ammon. ..	$C^7 H^{12} N^3 S O^3$
Acide phénique trinitré. ..	$C^6 H^3 N^3 O^7$	Formiobenzoïlate d'amm. ..	$C^3 H^{11} N O^3$
Sel d'ammoniaque. ....	$C^6 H^6 N^4 O^7$	Azobenzoïlide. ....	$C^{14} H^{11} N$
Ac. phén. nitrobromé. ..	$C^6 H^3 Br N^3 O^5$	Azotide benzoïlique. ....	$C^{14} H^{10} N^3$
Sel d'ammoniaque. ....	$C^6 H^6 Br N^3 O^5$	Imabenzile. ....	$C^{14} H^{11} N O$
Ac. phén. nitrochloré. ..	$C^6 H^3 Cl^2 N O^3$	Benzilime. ....	$C^{14} H^{11} N O$
Sel d'ammoniaque. ....	$C^6 H^6 Cl^2 N^3 O^3$	Benzilam. ....	$C^{14} H^9 N$
Ac. phén. nitriodé. ...	$C^6 H^3 I^2 N O^3$	Benzilate d'ammoniaque. ..	$C^{14} H^{15} N O^3$



I. — *Tableau des combinaisons azotées qui s'accordaient avec nos propositions avant leur première publication.*

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
Ammoniaque.....	$\text{H}^3 \text{N}$	Acétate d'ammoniaque..	$\text{C}^2 \text{H}^7 \text{NO}^3$
Ammoniaque trichlorée (chlorure d'azote)....	$\text{Cl}^3 \text{N}$	Acétate d'amm. trichloré	$\text{C}^2 \text{H}^4 \text{Cl}^3 \text{NO}^3$
Ammoniaq. biiodée (io- dure d'azote).....	$\text{HI}^3 \text{N}$	Acide cacodylique.....	$\text{C}^2 \text{H}^7 \text{AsO}^3$
Acide azotique.....	$\text{HNO}^3$	Acide argentofulminiq..	$\text{C}^3 \text{HAgN}^3 \text{O}^3$
Acide cyanhydrique....	$\text{CHN}$	Acide oxamique. ....	$\text{C}^2 \text{H}^2 \text{NO}^3$
Cyanhydrate d'ammon..	$\text{CH}^4 \text{N}^3$	Oxamate d'ammoniaque.	$\text{C}^3 \text{H}^6 \text{N}^3 \text{O}^3$
Acide cyanique.....	$\text{CHNO}$	Oxaméthylane.....	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{NO}^3$
Cyanate d'ammoniaque.	$\text{CH}^4 \text{N}^3 \text{O}$	Oxalate acide d'ammon	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{NO}^4$
Chlorhydrate d'urée....	$\text{CH}^5 \text{ClN}^3 \text{O}$	Oxalométhylate d'amm.	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{NO}^4$
Azotate d'urée.....	$\text{CH}^5 \text{N}^3 \text{O}^4$	Chlorure de cacodyle...	$\text{C}^2 \text{H}^6 \text{ClAs}$
Azotate argentique.....	$\text{CH}^4 \text{AgN}^3 \text{O}^4$	Éther nitreux.....	$\text{C}^2 \text{H}^5 \text{NO}^3$
Chlorate d'urée sodique,	$\text{CH}^5 \text{SClN}^3 \text{O}$	Éther nitrique.....	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{NO}^3$
Acide cyanique sulfuré.	$\text{CHNS}$	Sulfovinat d'ammon...	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{NO}^3 \text{S}$
Acide cyanique sélénie.	$\text{CHNSe}$	Acide phosphovinique..	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{PhO}^4$
Formiate d'ammoniaque.	$\text{CH}^5 \text{NO}^3$	Phosphovinate d'amm..	$\text{C}^3 \text{H}^{10} \text{PhNO}^4$
Oxychlorocarb <sup>te</sup> d'amm.	$\text{CH}^4 \text{ClNO}^3$	Acide arséniovinique...	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{AsO}^4$
Acide carbamique... ..	$\text{CH}^5 \text{NO}^3$	Arséniovinat d'ammon.	$\text{C}^3 \text{H}^{10} \text{AsNO}^4$
Carbamate d'ammoniaq.	$\text{CH}^6 \text{N}^3 \text{O}^3$	Acide phosphovineux...	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{PhO}^4$
Carbonate acide d'amm.	$\text{CH}^5 \text{NO}^3$	Carbovinat d'ammon..	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{NO}^3$
Acide thiocarbamique..	$\text{C}^2 \text{H}^4 \text{N}^3 \text{S}^3$	Xanthate d'ammoniaque.	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{NOS}^3$
Acide d'ammoniaque...	$\text{C}^2 \text{H}^{10} \text{N}^4 \text{S}^3$	Sulfaméthane.....	$\text{C}^2 \text{H}^7 \text{NO}^3 \text{S}$
Sulfocyanogène bihydro- sulfuré.....	$\text{C}^3 \text{H}^4 \text{N}^3 \text{S}^4$	Uréthane.....	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{NO}^3$
Azotate de méthyle....	$\text{CH}^5 \text{NO}^3$	Oxaméthane.....	$\text{C}^4 \text{H}^7 \text{NO}^3$
Sulfaméthylane.....	$\text{CH}^5 \text{NO}^3 \text{S}$	Oxaméthane quintichloré	$\text{C}^4 \text{H}^3 \text{Cl}^5 \text{NO}^3$
Uréthylane.....	$\text{CH}^5 \text{NO}^3$	Acide parabanique.....	$\text{C}^4 \text{H}^6 \text{N}^3 \text{O}^4$
Sulfométhylate d'amm.	$\text{CH}^7 \text{NO}^4 \text{S}$	Taurine.....	$\text{C}^2 \text{H}^7 \text{NO}^3 \text{S}$
Méthyl. hyposulf. d'am.	$\text{CH}^7 \text{NO}^3 \text{S}$	Métacétonate d'ammon.	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{NO}^3$
Chlorélaïl hyposulfate d'ammoniaque.....	$\text{CH}^6 \text{ClNO}^3 \text{S}$	Métacétonate bibromé..	$\text{C}^3 \text{H}^7 \text{Br}^2 \text{NO}^3$
Chloroform - hyposulfate d'ammoniaque... ..	$\text{CH}^6 \text{Cl}^3 \text{NO}^3 \text{S}$	Chlorosuccate d'ammon.	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{Cl}^3 \text{NO}^3$
Chlorocarbo-hyposulfate d'ammoniaque.....	$\text{CH}^4 \text{Cl}^3 \text{NO}^3 \text{S}$	Chlorure de cyanogène.	$\text{CClN}$
Arsine.....	$\text{C}^2 \text{H}^5 \text{As}$	Chlorure solide.....	$\text{C}^3 \text{Cl}^3 \text{N}^3$
Ammonialdéhyde.....	$\text{C}^2 \text{H}^7 \text{NO}$	Acide cyanhydr. chloré.	$\text{C}^3 \text{HCl}^3 \text{N}^3$
Acétamide trichlorée...	$\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}^3 \text{NO}$	Mélatrine.....	$\text{C}^3 \text{H}^6 \text{N}^3$
		Amméline.....	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{N}^3 \text{O}$
		Amméline nitrique.....	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{N}^3 \text{O}^4$
		Poliène.....	$\text{C}^3 \text{H}^5 \text{N}^3$
		Acide cyanurique.....	$\text{C}^3 \text{H}^3 \text{N}^3 \text{O}^3$
		Acide d'éthyle.....	$\text{C}^7 \text{H}^{13} \text{N}^3 \text{O}^4$
		Acide de méthyle.....	$\text{C}^5 \text{H}^8 \text{N}^3 \text{O}^4$













Je pourrais déjà dire que ma proposition s'applique aux composés réduits au même volume, par exemple à 4 volumes. Alors, la formule du

Cyanogène.....	devient	$C^4 N^4$
Éther.....		$C^4 H^{10} O^4$
Cacodyle.....		$C^4 H^{14} As^4$
Oxyde de cacodyle.....		$C^4 H^{14} As^4 O^4$

Et comme tous les composés dont on a pu prendre la densité de la vapeur ont donné une somme (azote + hydrogène) divisible par 4, j'en pourrais conclure, ce me semble, que tous les autres corps donneraient également, si l'on pouvait les réduire en vapeur, une somme divisible par 4.

D'autres analogies nous conduiraient à la même conclusion. Jusqu'à présent, les éthers volatils ont donné un volume égal à celui de l'acide qui a servi à les former. Ainsi les éthers formique, acétique, butyrique, valérianique, chlorhydrique, etc., qui sont représentés par 4 volumes de vapeur, viennent d'acides qui sont également représentés par 4 volumes. Les acides sulfureux, carbonique, l'eau, qui sont représentés par 2 volumes, donnent des éthers également représentés par 2 volumes.

Or l'éther oxalique correspond à 2 volumes; donc l'acide oxalique  $C^2 H^2 O^4$  doit correspondre à 2 volumes; et si nous prenons des volumes égaux pour tous les corps (4 volumes), l'acide oxalique devient  $C^4 H^4 O^8$ ; par conséquent, l'on a :

Éther oxalique .....	$C^4 Et^4 O^8$	— 4 vol.
Acide oxalique.....	$C^4 H^4 O^8$	= 4
Oxalate neutre d'ammoniaque.....	$C^4 H^{10} N^2 O^8$	= 4
Oxalate acide d'ammoniaque.....	$C^4 H^{10} N^4 O^8$	= 4
Acide oxamique.....	$C^4 H^6 N^2 O^8$	= 4
Oxamate d'ammoniaque.....	$C^4 H^{12} N^4 O^8$	= 4
Oxamide.....	$C^4 H^4 N^4 O^8$	= 4
Oxamide sulfuré.....	$C^4 H^4 N^4 S^4$	= 4
Cyanogène.....	$C^4 N^4$	= 4

On sait que tous ces corps s'obtiennent les uns par les autres. Un des derniers, celui que je nomme *oxamide sul-*













d'après lequel nous voyons que les chlorures étant monobasiques, les oxydes et les carbonates seraient des sels bibasiques.

Les carbonates sont ou ne sont pas bibasiques, indépendamment de toutes les idées que nous pouvons nous former sur les équivalents, les volumes ou les atomes. Or nous verrons tout à l'heure que la mesure des volumes nous a conduit à une conséquence juste, et que les carbonates possèdent tous les caractères des sels bibasiques.

Mais cette même mesure nous donne le tableau suivant :

Acide chlorhydrique .....	$\text{Cl H} = 2 \text{ vol.}$
Chlorures.....	$\text{Cl M}$
Chlorhydrate d'ammoniaque.	$\text{Cl}^{\frac{1}{2}} \text{N}^{\frac{1}{2}} \text{H}^1$

Il est impossible de séparer le chlorure de potassium du chlorure d'ammonium; l'isomorphisme de ces deux sels ne nous permet pas de leur attribuer la constitution qui semble découler de la comparaison des volumes.

Nous serions encore conduit, par la considération des volumes, à séparer le soufre de l'oxygène, et par conséquent l'acide sulfhydrique de l'eau.

Si nous partons de la chaleur spécifique de l'isomorphisme, nous rencontrons encore, au milieu de rapprochements très-intéressants, des anomalies qui ne nous permettent pas de nous fier d'une manière absolue à l'une ou l'autre de ces mesures.

Sur quoi nous appuierons-nous donc pour découvrir la particule simple ou composée sur laquelle s'exercent les actions chimiques?

Nous répondrions volontiers que nous croyons que le volume, la chaleur spécifique, l'isomorphisme, les séries de combinaisons doivent tous nous conduire au même résultat, à la même particule; mais que le dimorphisme et la division ou la condensation que les corps éprouvent en passant de l'état solide ou liquide à l'état gazeux, peuvent quelquefois nous mettre en défaut lorsque nous voulons



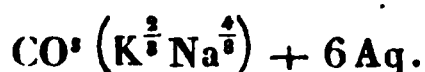




et



revient à



Or, s'il y avait 21, 22, 23, 25, etc., Aq dans le premier, et 1, 2, 4, 5, 7, 8, etc., Aq dans le second, ces réductions seraient impossibles.

Je n'insiste pas beaucoup sur ce point, car la question de l'eau d'hydratation mériterait d'être reprise sur la plupart des sels.

On pourrait nous faire diverses objections, nous dire qu'il existe un acétate acide de potasse, quelques formiates doubles, un acide hypochloreux anhydre, etc.; mais quel rapport y a-t-il entre un seul acétate acide, qui ne peut prendre naissance qu'au milieu d'un acide concentré qui est détruit par l'eau, et les nombreux sulfites, sulfates, borates, oxalates acides ou doubles? Quant à l'acide hypochloreux anhydre, son volume nous conduit immédiatement à le considérer, non comme un acide anhydre, mais comme un composé analogue à l'acide acétique monochloré; c'est de l'acide hypochloreux hydraté, dont 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore. On a :

Acide hypochloreux...	Cl H O
Acide chloré.....	Cl Cl O
Hypochlorite.....	Cl K O

Le premier échange H contre K pour former un sel; le second échange Cl contre K, et donne naissance au même sel.

Au reste, je le répète, nous n'avons pas de mesure absolue pour déterminer les molécules des corps simples ou composés; qu'on ne s'arrête donc pas à quelques rares anomalies, mais que l'on considère l'ensemble des faits, et que l'on nous dise, après avoir jeté un coup d'œil sur le tableau suivant, si l'on pourrait en faire un semblable avec les acides monobasiques, tels que les nitrique, formique, *acétique*, etc.





Les arguments que je viens de développer me semblent assez concluants pour faire passer les combinaisons du second tableau dans le premier ; et, d'ailleurs, le volume seul m'y autoriserait à défaut de tout autre caractère. Je ferai voir, dans un autre Mémoire, que tous les corps du troisième tableau sont représentés par de fausses formules. Quant à ceux du quatrième, on comprendra que je ne m'en préoccupe pas.

Voici, pour terminer, quelques considérations qui découlent de la proposition qui a été développée dans ce Mémoire.

Je divise les corps simples en deux grandes classes :

Les monasides			et les	dyodides.		
O	Ca	Si		H	H	N
S				Métaux.	Ch	Ph
Se					Br	As
Te					I	Bo
					Fl	

Les colonnes verticales renferment les corps qui sont les équivalents les uns des autres. Chacune de ces colonnes verticales à corps équivalents ou métaleptiques pourrait se sous-diviser en groupes isomorphes, etc.

D'après ma proposition, les composés organiques peuvent renfermer des nombres quelconques d'atomes de tous les corps simples, pourvu seulement que la somme des dyodides soit paire.

Pour mieux concevoir la raison de ce nombre pair, soyons conséquent, et puisque nous avons représenté les corps composés par 2 volumes, prenons le même volume pour les corps simples ; alors nous aurons :

Oxygène.....	O <sup>2</sup>	= 200
Hydrogène.....	H <sup>2</sup>	= 12,5
Chlore.....	Cl <sup>2</sup>	= 442
Acide chlorhydrique..	HCl	
Acide carbonique ....	CO <sup>2</sup>	
Eau.....	H <sup>2</sup> O	











































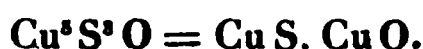
I. 28<sup>r</sup>,299 de matière ont donné 2,259 d'oxyde de cuivre et 2,755 de sulfate de baryte.

II. 28<sup>r</sup>,3835 d'une autre opération ont donné 2,336 d'oxyde de cuivre et 2,833 de sulfate de baryte.

III. 18<sup>r</sup>,702 d'une autre opération ont donné 1,680 d'oxyde de cuivre et 1,995 de sulfate de baryte.

IV. 18<sup>r</sup>,608 d'une autre opération ont donné 1,573 d'oxyde de cuivre, 0,030 de soufre et 1,763 de sulfate de baryte.

Un grand nombre d'autres analyses ont donné des résultats très-voisins de ceux que je viens d'indiquer; tous s'accordent avec la formule



On a, en effet :

	Calcul.		Expériences.			
			I.	II.	III.	IV.
Cu <sup>3</sup> .....	1978	79,8	78,4	78,2	78,8	78,1
S <sup>2</sup> .....	402	16,2	16,5	16,4	16,2	17,0
O.....	100	4,0	"	"	"	"
	<hr/>	<hr/>				
	2480	100,0				

Ainsi, le protosulfure de cuivre peut former, comme le bisulfure, une véritable combinaison avec le bioxyde. On sait, par les expériences de M. Pelouze (1), que le bisulfure donne avec le bioxyde un composé 5 CuS, CuO, et même que les deux corps peuvent s'unir en d'autres proportions. Ici le protosulfure forme un composé qui correspond à l'oxyde  $\text{Cu}^3\text{O}^3 = 2\text{Cu}^2\text{O}, \text{CuO}$ , que nous avons fait connaître, M. Favre et moi, dans une Note présentée à l'Académie le 8 avril 1844.

Lorsqu'on pousse l'opération jusqu'au point de dégager près des deux tiers de l'acide sulfureux, le dépôt se trouve à peu près formé de l'oxysulfure  $\text{Cu}^3\text{S}^2\text{O} = 2\text{Cu S}, \text{Cu O.}$  J'ai obtenu les résultats qui suivent :

I. 18<sup>r</sup>,932 de matière ont donné 1,704 d'oxyde de cuivre et 3,262 de sulfate de baryte.

II. 28<sup>r</sup>,031 d'une autre préparation ont donné 1,796 d'oxyde de cuivre, 0,052 de soufre et 3,008 de sulfate de baryte.

III. 18<sup>r</sup>,318 d'une autre préparation ont donné 1,175 d'oxyde de cuivre et 2,131 de sulfate de baryte.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*; 3<sup>e</sup> série, t. XVII, p. 394.



en oxydant la matière au moyen de l'acide azotique concentré fumant, tantôt en la décomposant par le chlore sec. En faisant usage de l'acide azotique, il faut avoir soin d'évaporer à siccité, puis de faire agir l'acide chlorhydrique, afin de ne pas laisser subsister d'azotate. La détermination de l'acide sulfurique serait très-pénible sans cette précaution.

La formation du protosulfure, et par suite des oxysulfures dont je viens de signaler l'existence, n'a jamais lieu sur une grande échelle. Voici les nombres qui représentent la quantité relative de ce produit :

7<sup>gr</sup>,925 de cuivre pur traités par 24,5 d'acide sulfurique concentré pur, ont laissé 0,203 d'oxysulfure et 0,845 de cuivre non attaqué.

0<sup>gr</sup>,203 d'oxysulfure contiennent à peu près 0,145 de cuivre. Le cuivre, converti en sulfate, est égal à

$$7,925 - (0,145 + 0,845),$$

et, par conséquent,

$$7,925 - 0,990 = 6,935.$$

Ainsi, la quantité du cuivre qui passe à l'état de sulfate est à la quantité du cuivre contenu dans l'oxysulfure, comme 6,935 est à 145, c'est-à-dire environ comme 50 est à 1.

Dans un grand nombre d'expériences, pour ne pas dire dans toutes, il reste du cuivre inattaqué; mais l'on évite aisément la présence du cuivre libre dans l'oxysulfure en ayant soin de fondre le métal et de le jeter dans l'eau pour le réduire en fragments et rendre la séparation de l'oxysulfure exacte et facile. La fusion a d'ailleurs l'avantage de faire disparaître la majeure partie d'une matière insoluble dans les acides dont les planures renferment toujours une quantité plus ou moins grande. Cette matière se concentre pendant l'opération dans l'oxysulfure, et son poids s'élève quelquefois à un vingtième du poids de ce dernier. Dans un grand nombre d'analyses, j'ai été obligé de tenir













laire; montre seulement le sens dans lequel elles s'opèrent , après qu'on a tourné ce prisme pour produire l'extinction du faisceau transmis. M. Ruhmkorff a judicieusement réservé l'addition d'un cercle divisé pour son grand appareil destiné à des recherches précises, ne voulant pas compliquer celui-ci sans utilité. Tel qu'il est, il fait voir les phénomènes tout aussi bien qu'on les a obtenus, dans l'origine, avec des piles voltaïques très-puissantes, appliquées à des électro-aimants de grandes dimensions. Il pourrait même servir à en donner l'exhibition simultanée dans les cours publics, en rassemblant le faisceau transmis au moyen d'un appareil de projection; mais peut-être faudrait-il, pour ce but, agrandir l'ouverture des prismes polariseurs.

Ces avantages sont dus à divers détails de construction, très-conformes aux indications théoriques, et qui, sous ce point de vue, méritent d'être mentionnés. Le premier que nous signalerons consiste dans la proximité donnée aux pôles de noms contraires, par lesquels les cylindres aimantés se regardent, ce qui accroît l'énergie de leur action sur les substances transparentes qu'on interpose. A la vérité, cela exige qu'on emploie ces substances en plaques de peu d'épaisseur, que l'on ne peut pas tourner en des sens divers, pour voir comment l'intensité des effets optiques varie avec cette dimension. Mais l'expérience prouve que cette intensité s'affaiblit en proportion plus rapide, par l'éloignement mutuel des aimants, qu'elle ne s'accroît par l'augmentation des épaisseurs; de sorte que cette dernière particularité devait être sacrifiée à l'autre dans un appareil d'une énergie restreinte. Le grand appareil de M. Ruhmkorff admettait plus convenablement ces variations de distance; et la barre de fer doux qui établit la communication entre les cylindres devenus magnétiques porte alors une division linéaire pour mesurer leur écartement. Mais cette possibilité de déplacement entraîne une autre conséquence que M. Ruhmkorff a également constatée. C'est que le serrage































par les lettres A et B, j'ai obtenu de 100 grammes de mer—  
c u :

*Première opération.*

Durant le même temps,  
dans le même bain.

Cornue A.	Mercure distillé.....	48,5 <sup>gr</sup>
Cornue B.	Mercure distillé.....	47,5

*Deuxième opération.*

Cornue A.	Mercure distillé.....	69,0
Cornue B.	Mercure distillé .....	63,0

*Troisième opération.*

Cornue A.	Mercure distillé.....	66,0
Cornue B.	Mercure distillé.....	64,0

Il est à remarquer que, dans ces trois expériences, la cornue A a toujours débité un peu plus que la cornue B. C'est une circonstance dont j'ai tenu compte dans les expériences suivantes.

Voici maintenant les différences constatées en soumettant, comparativement à l'épreuve du bain d'alliage, du mercure qui provenait du premier et du dernier kilogramme retirés de la distillation de 50 kilogrammes de métal.

La cornue A, qui débite le plus, a reçu le mercure recueilli à la fin de la distillation; la cornue B a reçu le mercure recueilli au commencement.

*Première opération.*

Mercure distillé  
durant le même temps,  
dans le même bain.

Cornue A, contenant 100 grammes de métal....	19,0 <sup>gr</sup>
Cornue B, contenant 100 grammes de métal.....	49,0

*Seconde opération.*

Cornue A, contenant 100 grammes de métal.....	15,7
Cornue B, contenant 100 grammes de métal.....	41,5

Il faut avoir soin, dans ces distillations comparatives, de modérer la température du bain d'alliage, dès que le *mercure* commence à tapisser le dôme de la cornue.



Voici les nombres obtenus :

*Première opération.*

	Mercuré distillé durant le même temp et dans le même bain
Cornue A, contenant 100 grammes de mercure additionné de $\frac{1}{10000}$ de zinc.....	gr 6,5
Cornue B, même quantité de mercure sans ad- dition de zinc.....	57,0

*Seconde opération.*

Cornue A, contenant 100 grammes de mercure additionné de $\frac{1}{1000}$ de zinc.....	2,0
Cornue B, même quantité de mercure sans ad- dition de zinc.....	37,5

Plusieurs métaux n'ont pas sensiblement influencé la distillation du mercure ; de ce nombre sont l'or, l'iridium, l'argent, le cuivre, l'étain, le nickel, le cadmium et l'arsenic.

Le platine a exercé une action inverse de celle du plomb et du zinc ; il accélère la distillation, mais moins que le zinc et le plomb ne la retardent. On en peut juger par deux expériences.

*Première opération.*

	Mercuré distillé durant le même temps, et dans le même bain.
Cornue B, contenant 100 grammes de mercure avec addition de $\frac{1}{10000}$ de platine..	gr 89,5
Cornue A, même quantité de mercure sans ad- dition de platine.....	70,0

*Seconde opération.*

Cornue B, contenant 100 grammes de mercure avec addition de $\frac{1}{10000}$ de platine.	86,0
Cornue A, même quantité de mercure sans ad- dition de platine.....	70,0

Pour obtenir cette accélération, il faut avoir soin de faire digérer le platine avec le mercure durant un jour ou deux à une température de 50 à 80 degrés. Sans cette précaution, le platine n'apporte pas un changement notable à la distillation. Lorsque le mercure a reçu cette petite













le tube échauffé. On pèse cette partie du tube , avec le mercure qu'elle renferme; on fait tomber ensuite le métal qu'on achève d'enlever avec un peu d'acide nitrique. On lave, on dessèche, on pèse de nouveau. La différence de ces deux pesées donne le poids du mercure.

Dans des expériences faites à blanc, 3 et 4 grammes de mercure métallique ont pu être chassés d'une extrémité à l'autre du tube chargé de cuivre et de chaux, et se sont retrouvés dans la portion étranglée, sans la moindre perte.

Quant aux analyses, elles se font bien plus rapidement qu'une combustion organique, et les résultats qu'elles fournissent, offrent une concordance remarquable.

Cette précision m'a engagé à tenter quelques expériences pour la détermination de l'équivalent du mercure.

Je suis parti du bichlorure de mercure. Ce sel avait été dissous dans l'éther, desséché, puis volatilisé dans un ballon bien sec. Les cristaux, déposés en longues aiguilles, étaient solubles, sans résidu, dans l'alcool et dans l'éther.

Deux déterminations ont été faites sur des quantités de substances assez faibles: je n'étais pas encore parvenu à en détruire de plus fortes dans l'appareil que j'ai décrit; mais, en doublant ses proportions et en mélangeant le bichlorure avec de la chaux et du carbonate de potasse, je suis parvenu à agir sans difficulté sur une quantité considérable de bichlorure de mercure.

*Première analyse.*

Poids du bichlorure.	Mercure obtenu.	En centièmes.
gr 1,217	gr 0,899	73,87

ce qui fait, pour l'équivalent 1251,36, en calculant l'équivalent du métal sur celui du chlore établi par M. Berzelius, 442,64.

*Deuxième analyse.*

Poids du bichlorure.	Mercure obtenu.	En centièmes.
gr 2,5785	● gr 1,9035	73,81

Pour l'équivalent 1248,24.

























		En centièmes
Az.....	177	7,87
Hg.....	1250	55,50
O <sup>e</sup> .....	600	36,63
2HO.....	225	
	<hr/> 2252	<hr/> 100,00

Voici les nombres fournis par l'expérience.

1°. Nitrate sirupeux, décanté après la formation des premiers cristaux :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,931	gr 1,078	55,82

*Dosage de l'azote.*

Nitrate sirupeux.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 1,520	gr 0,1165	7,66

2°. Nitrate sirupeux, séparé après formation de cristaux plus abondants :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,716	gr 0,963	56,11

3°. Autre nitrate sirupeux, séparé après formation des premiers cristaux :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,653	gr 0,9285	56,10

*Dosage de l'azote.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,074	gr 0,159	7,67

4°. Nitrate sirupeux, séparé après formation des croûtes cristallines :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 4,566	gr 0,881	56,89

5°. Autre nitrate sirupeux, séparé après formation des croûtes cristallines :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,672	gr 0,958	57,29





Ce nitrate est déliquescent, et, d'un autre côté, il tend à perdre de l'acide nitrique, lorsqu'on le tient longtemps au-dessus de l'acide sulfurique. Aussi ne trouve-t-on une composition parfaitement constante que dans les cristaux volumineux qu'on sépare du nitrate sirupeux. Les croûtes cristallines donnent une proportion de mercure un peu forte, et cette proportion s'élève aussi dans le nitrate formé au sein de l'acide nitrique fumant, lorsque ce sel est abandonné dans son atmosphère close, durant plusieurs mois.

On peut prendre une idée exacte de ces modifications légères par les nombres qui suivent :

Composition théorique.		En centièmes.
Az.....	177	8,50
Hg.....	1250	60,00
O <sup>s</sup> .....	600	31,50
HO	56	
$\frac{2}{2}$ .....		
<hr/>		<hr/>
2083		100,00

### Cristaux déposés du nitrate sirupeux :

#### *Première analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,210	gr 1,327	60,04

#### *Seconde analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,187	gr 1,320	60,30

#### *Dosage de l'azote.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 1,427	gr 0,119	8,33

Nitrate cristallisé obtenu en versant le nitrate sirupeux dans l'acide nitrique fumant, recueilli sur de la porcelaine dégourdie, et exposé, durant huit jours, dans une atmosphère close, au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique :

#### *Première analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,9895	gr 1,202	60,91



qui aurait eu pour formule :



Le nitrate biatomique se produit encore lorsqu'on introduit du bioxyde de mercure jaune, récemment précipité, dans du nitrate sirupeux en excès, et qu'on prolonge le contact durant plusieurs mois, en agitant de temps à autre.

La composition théorique de ce sel s'exprime par

		En centièmes.
Az.....	177,0	5,08
Hg <sup>2</sup> .....	2500,0	71,64
O'.....	700,0	23,28
HO.....	112,5	
		<hr/> 100,00

Nitrate obtenu en dissolvant, à saturation, du bioxyde de mercure dans de l'acide nitrique, à  $4\frac{1}{2}$  équivalents d'eau, et étendu de son volume d'eau :

*Première analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,498	gr 1,073	71,62

*Dosage de l'azote.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,406	gr 0,1205	5,00

Nitrate obtenu en mettant du bioxyde de mercure jaune au contact d'un excès de nitrate sirupeux durant cinquante jours :

*Deuxième analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 3,186	gr 2,266	71,12

*Troisième analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,934	gr 1,374	71,04

En employant de l'acide nitrique à  $4\frac{1}{2}$  équivalents d'eau, non affaibli, les cristaux se sont humectés au contact de



*analyse.*

gr.	En centièmes.
-----	---------------

0,38	77,24
------	-------

*analyse.*

Mercur.	En centièmes.
---------	---------------

1,193	77,77
-------	-------

*Dosage de l'azote.*

Azote (correction faite).	En centièmes.
---------------------------	---------------

0,0894	3,51
--------	------

*Troisième analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
------------	----------	---------------

1,353	1,042	77,01
-------	-------	-------

Dans les trois analyses précédentes, le nitrate triatomique a été placé au-dessus de l'acide sulfurique et recouvert d'une cloche jusqu'à ce que son poids restât invariable.

Ce même sel supporte une chaleur de + 100 degrés, sans rien perdre; mais à 120 degrés, il se fait une perte d'eau légèrement acide, qui a été déterminée, au bain d'alliage, dans deux expériences :

*Première expérience.*

Substance.	Perte d'eau.	En centièmes.
gr 2,239	gr 0,055	2,68

*Seconde expérience.*

Substance.	Perte d'eau.	En centièmes.
gr 1,912	gr 0,049	2,56

Cette perte se fait tout entière à + 120 degrés, et le sel ne change plus jusqu'à 250 degrés, où apparaissent des vapeurs nitreuses peu abondantes; il faut chauffer jusqu'au point d'ébullition du mercure pour que la décomposition soit assez active, et il est impossible d'y saisir aucune phase intermédiaire avant d'arriver au bioxyde rouge de mercure.

Le nitrate triatomique est d'un blanc très-pur : il reste encore blanc après la déshydratation, et ce n'est qu'après



des protosels. On peut donc compter déjà une dizaine de sels différents formés par un même métal et un même acide. Et qu'on ne pense pas que ce soit tout ce qui peut se produire entre l'acide nitrique et le mercure : M. Brook a signalé un nitrate mixte renfermant du protoxyde et du bioxyde. Ses analyses ne sont pas, il est vrai, à l'abri de tout reproche ; mais j'ai eu plusieurs fois occasion de rencontrer des nitrates de mercure qui ne peuvent rentrer ni dans la série de M. Lefort, ni dans celle que je viens de tracer, et bien que je n'y aie point reconnu les propriétés que M. Brook assigne à son nitrate mercuroso-mercurique, je les considère comme des nitrates formés de protoxyde et de bioxyde de mercure, en proportions parfaitement définies, et doués des propriétés les plus intéressantes. Ce sujet étant devenu, pour ainsi dire, la propriété de M. Brook, je me suis arrêté dans le désir que j'avais d'épuiser toutes les formes de combinaisons susceptibles de se manifester dans des circonstances chimiques bien simples, bien restreintes, bien peu variées en apparence, la réaction d'un acide sur un métal, mais, en réalité, fort délicates, fort complexes, et pleines de ressources pour le jeu des constitutions moléculaires.

#### *Chromates de bioxyde de mercure*

Les indications qu'on possède sur les combinaisons de l'acide chromique et du bioxyde de mercure sont très-vagues.

M. Berzelius représente par  $\text{Cr O}^3$ ,  $\text{HgO}$  le chromate de mercure dont on doit la description à Vauquelin ; mais il s'agit évidemment, dans le travail original, d'un chromate basique. Ce sont, en effet, des chromates polyatomiques qui se forment lorsqu'on précipite le nitrate acide de mercure par le bichromate de potasse, ou bien lorsqu'on fait bouillir avec ce dernier sel, soit de l'oxyde jaune amorphe, soit de l'oxyde rouge de mercure.

J'ai soumis à l'analyse ces différents chromates, qui sont





capsule de platine , où l'on a retrouvé l'oxyde vert de chrome , après la décomposition du sel :

Cet oxyde pesait .....	<sup>gr</sup> 0,230
Ce qui donne en centièmes..	10,10
Le calcul indique.....	10,06

Quant au chromate quadriatomique , il se forme constamment par l'ébullition prolongée de l'oxyde rouge de mercure dans une solution de bichromate potassique. On observe , dans la nature du produit , une particularité intéressante : tantôt il est d'un rouge violacé de la teinte la plus riche ; tantôt , au contraire , il est brun et sans éclat. Je n'ai pu saisir les circonstances qui déterminaient la formation du chromate violet ou du chromate brun ; mais ces deux états sont encore caractérisés par une différence de composition assez sensible , bien qu'elle ne permette pas d'admettre deux formules différentes.

Composition du chromate quadriatomique :

		En centièmes.
Hg <sup>4</sup> .....	5000	82,63
O <sup>4</sup> .....	400	17,37
Cr O <sup>3</sup> .....	651	
		<hr/> 100,00

Chromate quadriatomique rouge-violacé :

*Première analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 1,589	<sup>gr</sup> 1,320	83,07

*Seconde analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 1,597	<sup>gr</sup> 1,326	83,03

Chromate quadriatomique rouge-brique foncé :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 2,276	<sup>gr</sup> 1,908	83,83

L'oxyde de mercure amorphe ou cristallisé peut se dissoudre dans une solution bouillante chromique , et la liqueur laisse déposer des cristaux par le refroidissement ; leur examen offrirait de l'intérêt dans une révision spéciale des chromates.



*Première analyse.*

Substance.	Perte d'oxygène.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 1,412	<sup>gr</sup> 0,2425	17,17

*Seconde analyse.*

Substance.	Perte d'oxygène.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 1,492	<sup>gr</sup> 0,2560	17,6

Une solution de bichlorure de mercure, à laquelle on ajoute de l'acide iodique, ne laisse précipiter que des traces insignifiantes d'iodate de bioxyde. Ce fait sera rapproché de plusieurs autres faits qui assignent au bichlorure de mercure un rang à part, très-digne d'être pris en considération.

*Carbonates de mercure.*

Il n'est pas indifférent d'employer, dans cette préparation, un carbonate alcalin ou son bicarbonate. Le carbonate mercurique n'a pas, en effet, la même composition dans ces deux cas. Fait-on usage d'un bicarbonate; le sel est triatomique,  $\text{CO}^2, 3\text{HgO}$ , et ne renferme que 86 pour 100 de mercure. Avec un carbonate neutre, le sel mercuriel est quadriatomique et se représente par  $\text{CO}^2, 4\text{HgO}$  : il contient près de 88 pour 100 de métal.

Dans l'un et l'autre cas, le sel est amorphe; on y reconnaît, au microscope, des globules arrondis d'une extrême ténuité: traités par la potasse caustique en excès, ces deux carbonates abandonnent de l'oxyde jaune. Ils sont stables, se laissent laver à l'eau froide, et résistent, lorsqu'ils sont secs, à une température de  $+ 130$  degrés, appliquée pendant plusieurs heures.

Pour les obtenir purs, il faut verser, goutte à goutte, une solution de nitrate de mercure dans le carbonate alcalin tenu en grand excès. En opérant d'une manière inverse, on ferait d'abord un nitrate basique insoluble qui pourrait se mélanger au carbonate. Lorsqu'on prépare le carbonate quadriatomique, le carbonate neutre et alcalin doit toujours rester en très-grand excès. La même précaution n'est pas aussi nécessaire pour préparer le carbonate triatomique, à l'aide du bicarbonate.







sion abondante de paillettes fines, blanches et brillantes qui s'élèvent et retombent dans le tube : du mercure apparaît, et des gaz se développent.

Des cristaux blancs, invariables dans leur poids, fourni les nombres suivants :

DOSAGE DU MERCURE.

*Première analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,138	gr 0,701	61,59

*Seconde analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,306	gr 0,797	61,02

DOSAGE DU CARBONE (*même sel*).

Substance.	Carbone.	En centièmes.
gr 1,025	gr 0,1476	14,40

Ces proportions coïncident très-bien avec

		En centièmes.
C <sup>4</sup> .....	300,0	14,67
Hg .....	1250,0	61,16
O <sup>4</sup> .....	400,0	24,17
H <sup>2</sup> .....	37,5	
HO		
$\frac{2}{2}$ .....	24,5	
	<hr/> 2043,7	<hr/> 100,00

Il faut encore ici doubler la formule, et considérer le composé comme un biacétate biatomique :



Tous les sels de bioxyde de mercure seront résumés dans le paragraphe VIII de ce travail.

## V. — *Oxydchlorures de mercure et dispositions singulières de l'affinité du sublimé.*

Le bichlorure de mercure présente dans ses réactions des phénomènes particuliers qui le séparent tout à fait des autres chlorures métalliques et des sels de bioxyde de mercure.



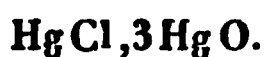






de globules aussi volumineux que ceux du ferment. Traité par la potasse caustique, il donnait naissance à de l'oxyde jaune.

Sa composition est représentée par



Composition théorique.	En centièmes.
Hg <sup>+</sup> ..... 5000	87,06
O <sup>+</sup> ..... 300	5,23
Cl..... 443	7,71
	<hr/> 100,00

*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,818	gr 1,573	86,52

*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 0,953	gr 0,072	7,58

*Dosage de l'oxygène.*

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 0,9815	gr 0,0525	5,34

Mercure.....	86,52
Chlore.....	7,58
Oxygène.....	5,34
	<hr/> 99,44

Ainsi l'action réciproque du bichlorure de mercure et des carbonates alcalins, lorsqu'elle est, autant que possible, dégagée de toute autre complication, se borne à la formation de deux produits : 1° du bioxyde de mercure, jaune, amorphe ; 2° un oxydchlorure, d'un rouge-brique très-foncé, amorphe, composé de globules volumineux, renfermant  $\text{Hg Cl}, 3 \text{ Hg O}$ , et correspondant à l'oxyde jaune.

*Action réciproque des bicarbonates alcalins et du bichlorure de mercure.* — Ici les phénomènes se compliquent et exigent une attention minutieuse.

Je dirai, d'abord, que j'ai employé la même solution de bichlorure que précédemment, solution aqueuse saturée à + 15 degrés. Quant à la solution de bicarbonate de po-



J'enregistre plusieurs résultats analytiques.

Oxydochlorure rouge-brique amorphe, obtenu en employant 10 volumes de bichlorure dissous, et 1 volume de la solution de bicarbonate; le précipité est recueilli sur un filtre et non lavé. Séché au-dessus de l'acide sulfurique, il est ensuite chauffé au bain d'alliage à + 140 degrés. L'oxygène est ensuite dosé par la perte, en chauffant jusqu'à décomposition complète.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 1,7145	<sup>gr</sup> 0,0715	4,15

Autre produit, obtenu avec 6 volumes de bicarbonate et 1 volume de bichlorure non lavé, et traité comme le premier :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 3,125	<sup>gr</sup> 0,139	4,44

Oxydochlorure rouge-brique, amorphe, obtenu en employant 8 volumes de bichlorure dissous et 1 volume de la solution de bicarbonate; le précipité, lavé deux fois par décantation, est séché, chauffé, et décomposé comme le précédent :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 1,313	<sup>gr</sup> 0,0585	4,45

Oxydochlorure rouge-brique, amorphe, obtenu en employant 6 volumes de bichlorure contre 1 volume de bicarbonate, lavé et traité comme les précédents :

*Dosage de l'oxygène.*

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 2,542	<sup>gr</sup> 0,114	4,47

*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 1,426	<sup>gr</sup> 1,213	85,03

*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 2,791	<sup>gr</sup> 0,307	10,10

*Deuxième disposition. — Introduction du bicarbonate*













Le carbonate de potasse ne le décompose pas à froid, mais, par une ébullition très-prolongée, il le convertit en oxyde rouge.

Cet oxydochlorure ne retient pas d'eau d'interposition.

La composition théorique de  $\text{HgCl}, 4\text{HgO}$  est la suivante :

		En centièmes.
5 Hg.....	6250	88,11
4 O.....	400	5,63
Cl.....	443	6,26
		<hr/> 100,00

Je vais disposer, en regard, quelques résultats fournis par l'analyse.

Paillettes brunes, rhomboïdales, obtenues en portant à l'ébullition les eaux mères d'un oxydochlorure pourpre  $\text{HgCl}, 2\text{Hg}$ , préparé lui-même par le mélange de 3 volumes de bichlorure de mercure avec 1 volume de bicarbonate :

*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,726	gr 1,515	87,77

*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,498	gr 0,101	6,79

*Dosage de l'oxygène.*

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 2,555	gr 0,148	5,79

Croûtes cristallines brunes, déposées à froid, en abandonnant un mélange de 4 volumes de bicarbonate de potasse avec 1 volume de bichlorure :

*Dosage de l'oxygène.*

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 1,050	gr 0,096	5,81

*Dosage du chlore.*

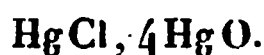
Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 2,826	gr 0,191	6,78



et tribasiques, décomposés et épuisés par l'eau bouillante, laissent, comme résidu, de l'oxydochlorure quadriatomique à l'état amorphe, lorsqu'ils sont eux-mêmes à l'état globuleux amorphe.

Voici quelques dosages des éléments de l'oxydochlorure quadriatomique obtenu par le traitement de l'eau bouillante.

Oxydochlorure obtenu par le bichlorure de mercure bouillant et le carbonate de potasse : ce précipité, qui a d'abord pour formule  $\text{HgCl}, 3\text{HgO}$ , est lavé, à plusieurs reprises, à l'eau bouillante; il laisse un résidu brun, insoluble, qui conserve toujours l'état globuleux; et qui, traité par la potasse caustique, donne de l'oxyde jaune. Le dosage des éléments y fait reconnaître les proportions de l'oxydochlorure quadriatomique,



*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,636	gr 0,1032	6,31

*Dosage de l'oxygène.*

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 2,612	gr 0,145	5,55

Autre oxydochlorure quadriatomique cristallisé d'une dissolution dans l'eau bouillante : aspect de l'or mussif; paillettes de forme indéterminable; la potasse caustique en sépare de l'oxyde jaune de mercure. La dissolution aqueuse a été obtenue en faisant bouillir un oxydochlorure rouge  $\text{HgCl}, 2\text{HgO}$ , avec une grande quantité d'eau.

*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 0,667	gr 0,0457	6,85

*Dosage de l'oxygène.*

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 0,647	gr 0,037	5,70

En résumant l'action réciproque et diversement com-









paraître la coloration bleue par une goutte d'iodure de potassium, qui réagit sur le chlorure d'iode et met de nouveau l'iode en liberté.

Cette disposition particulière faisait pressentir que l'iodure de mercure ne serait pas attaqué par le chlorure d'iode, et c'est, en effet, ce que l'expérience confirme. L'iodure de mercure fait exception, sous ce rapport, à tous les iodures métalliques.

Il faut ajouter, toutefois, que l'affinité de l'iode pour le mercure est subordonnée aux dissolvants : le chlore n'est plus déplacé lorsque l'eau ou l'alcool ne servent pas de milieu à la réaction : ainsi, dans une atmosphère de chlore, si ce dernier est en grand excès, le biiodure de mercure est entièrement couvert en bichlorure.

M. F. Selmi a publié des remarques fort intéressantes sur cette action de l'iode et du bichlorure de mercure ; mais je n'ai nullement l'intention de donner l'analyse la plus minutieuse possible de cette réaction exceptionnelle : mon but est d'indiquer la disposition générale des affinités du bichlorure de mercure.

Toutes les réactions propres au bichlorure de mercure peuvent s'expliquer en le considérant comme un véritable acide. Ce n'est pas seulement dans cette supposition un chlorure acide à l'égard d'autres chlorures, de ceux de potassium et de sodium par exemple : c'est un acide absolu, un acide chloromercurique, dont les éléments fonctionnent à la manière du soufre et de l'oxygène dans l'acide sulfurique.  $\text{HgCl}$  ne se séparent pas plus dans les réactions que  $\text{SO}^3$  ; chlore et mercure sont en état de combinaison intime : ils agissent par leur ensemble. Si le bichlorure de mercure est dissous dans les acides sulfurique, nitrique, iodique ou chromique, il prend une situation parallèle à eux, et non antagoniste : il en résulte que ceux-ci ne le décomposent plus comme ils feraient de tout autre chlorure dissous, en prenant la base et en éliminant l'acide chlorhydrique.

















en se déshydratant et aussi en se combinant, on peut disposer les éléments de la manière suivante :



Voici maintenant les nombres fournis par l'analyse :

La composition théorique assigne aux éléments du premier hydrate les proportions suivantes :

		En centièmes.
Hg <sup>4</sup> .....	5000,0	85,62
Az. ....	177,0	3,23
O <sup>4</sup> .....	400,0	7,50
H <sup>2</sup> .....	37,5	
2 HO.....	225,0	3,85
	<hr/> 5839,5	

Hydrate jaune ne changeant plus de poids dans une atmosphère séchée par la chaux :

*Première analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes
gr 1,594	gr 1,369	85,85

*Deuxième analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes
gr 1,270	gr 1,090	85,81

*Troisième analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 0,643	gr 0,550	85,53

*Dosage de l'azote.*

Substance.	Azote (correction faite)	En centièmes.
gr 1,242	gr 0,0396	3,18

De l'hydrate encore humide a été maintenu dans une atmosphère séchée par la chaux et saturée par du gaz ammoniacal jusqu'à ce que son poids fût rendu fixe par la dessiccation. Cette disposition avait pour objet de rechercher si la combinaison précédente était la seule que pût produire l'action directe de l'ammoniaque sur l'oxyde de mercure.

*Dosage du mercure.*

Substance	Mercure	En centièmes
<sup>gr</sup> 1,189	<sup>gr</sup> 1,013	85,19

*Dosage de l'azote.*

Substance.	Azote (correction faite)	En centièmes
<sup>gr</sup> 1,527	<sup>gr</sup> 0,05268	3,45

La déshydratation complète, à + 130 degrés, des deux bases précédentes est conforme au dosage de mercure et d'azote.

Première base chauffée à + 130 degrés jusqu'à ce que son poids demeure invariable :

Substance.	Perte	En centièmes
<sup>gr</sup> 1,2655	<sup>gr</sup> 0,070	5,53

Seconde base chauffée comme la première :

Substance.	Perte	En centièmes.
<sup>gr</sup> 1,198	<sup>gr</sup> 0,067	5,59

Le calcul indique 5,77.

Dans une préparation, la base hydratée ne perdant plus au-dessus de la chaux a été portée au-dessus de l'acide sulfurique; elle a bruni promptement et a perdu :

Substance.	Perte.	En centièmes
<sup>gr</sup> 2,164	<sup>gr</sup> 0,8115	3,75

Chauffée ensuite au bain d'alliage, elle a supporté une seconde perte de 2,35 pour 100.

Enfin le mercure et l'azote ont été dosés dans la base anhydre, ayant supporté une chaleur de + 130 degrés et amenée ainsi à un poids fixe.

La composition théorique donne pour nombre .

		En centièmes.
Hg <sup>4</sup> .....	5000	91,05
Az .....	177	3,23
O <sup>3</sup> .....	300	5,72
H <sup>1</sup> .....	25	
	<hr/> 5502	<hr/> 100,00

## DOSAGE DU MERCURE.

*Première analyse.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 2,320	<sup>gr</sup> 2,0935	90,24

*Seconde analyse.*

Substance	Mercure.	En centièmes.
<sup>gr</sup> 2,126	<sup>gr</sup> 1,9555	90,57

## DOSAGE DE L'AZOTE.

*Première analyse.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
<sup>gr</sup> 2,450	<sup>gr</sup> 0,07105	2,90

*Seconde analyse.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
<sup>gr</sup> 1,742	<sup>gr</sup> 0,04798	2,76

Il est important de noter que, dans l'analyse de ce composé ammoniacal, le dosage du mercure, par la méthode précédemment décrite, se fait avec explosion, si l'oxyde est hydraté; il faut alors le mélanger avec du bicarbonate de soude. L'oxyde anhydre brun se décompose sans secousse et son analyse n'exige aucune précaution particulière.

*Sels ammoniomercuriques.*

Les faits qui caractérisent l'oxyde ammoniomercurique comme base figurent au nombre de ses propriétés essentielles. On a vu que cet oxyde balance les affinités les plus fortes et déplace l'ammoniaque de ses sels aussi nettement que peuvent le faire la chaux et la baryte. Les faits qui seront consignés dans ce nouveau paragraphe auront surtout pour objet général de montrer que le groupement moléculaire qui constitue la base  $3\text{HgO}, \text{HgAz H}^2, 3\text{HO}$  entre dans un assez grand nombre de combinaisons salines régulièrement constituées, à la manière d'une base ordinaire, et dans la proportion simple des oxydes énergiques. Cette base, en un mot, est très-complexe, et la somme entière des molécules







Composition théorique.		En centièmes.
SO <sup>3</sup> .....	501	8,34
Hg <sup>4</sup> .....	5000	83,29
Az.....	177	2,94
O <sup>3</sup> .....	300	} 5,43
H <sup>1</sup> .....	25	
	<hr/> 6003	<hr/> 100,00 ●

**Turbith ammoniacal obtenu en précipitant par l'eau la solution ammoniacale de sulfate mercurique :**

*Dosage du mercure.*

Substance	Mercure.	En centièmes
gr 1,40	gr 1,227	83,45 ●

*Dosage de l'acide sulfurique.*

*Premier dosage.*

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 1,1545	gr 0,291	gr 0,0988	8,55

*Second dosage.*

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 1,642	gr 0,421	gr 0,144	8,76

*Dosage de l'azote.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes
gr 1,5295	gr 0,049862	3,26

**Turbith ammoniacal cristallisé par l'évaporation d'une solution ammoniacale saturée de sulfate mercurique, et abandonnée au-dessus de l'acide sulfurique :**

*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,456	gr 2,046	83,38

*Dosage de l'acide sulfurique.*

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 2,115	gr 0,5315	gr 0,1819	8,60

*Dosage de l'azote.*

Substance.	Azote (correction faite)	En centièmes
gr 1,364	gr 0,049863	3,26





*Dosage de mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,264	gr 0,923	73,04

*Dosage de l'acide sulfurique.*

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 2,125	gr 0,924	gr 0,316	14,87

Ces nombres s'accordent avec la formule



formule dont la composition théorique est :

		En centièmes.
SO <sup>3</sup> .....	501	14,66
Hg <sup>2</sup> .....	2500	73,19
O <sup>2</sup> .....	200	12,15
Az.....	177	
H <sup>2</sup> .....	37,5	
	<hr/> 3415,5	<hr/> 100,00

Enfin 90 centimètres cubes d'ammoniaque caustique ont été traités comme précédemment. Les premiers cristaux ont été également mis de côté et analysés :

*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,101	gr 0,872	79,20

*Dosage de l'acide sulfurique.*

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 1,699	gr 0,617	gr 0,211	12,41

La seule formule qui convienne à ces nombres est celle de



Ce serait le véritable turbith ammoniacal, puisqu'il se représenterait par du turbith, plus 1 équivalent d'ammoniaque; et, par une coïncidence fort remarquable, la proportion d'acide sulfurique est aussi, dans le composé ammoniacal, notablement plus élevée que dans les nombres théoriques qui indiquent, en effet,



chauffer, il se fait, de 180 à 200 degrés, une nouvelle perte d'eau accompagnée d'un dégagement très-prononcé d'ammoniaque ; la couleur devient d'un jaune très-intense, et il se forme un produit de nature particulière, qui retient tout l'acide carbonique et qui néanmoins ne fait plus effervescence avec les acides. L'acide chlorhydrique concentré seul réagit encore et détruit cette substance en dégagant un gaz dont la production s'accompagne d'une sorte de crépitation. Il se forme là sans doute quelque substance analogue au chlorure azomercurique découvert par M. Mitscherlich, ou à l'azoture de M. Plantamour ; la composition doit en être fort complexe, et son étude fournirait certainement des résultats très-curieux. On peut en dire autant de tous les produits qui se formeraient en chauffant, à température fixe, des sels ammoniomercuriques, soit à l'air libre, soit dans un courant de gaz ammoniac bien sec.

J'ai représenté le carbonate ammoniomercurique par



Cette formule entraîne pour chiffres de composition :

		En centièmes.
4 Hg.....	5000	84,88
Az.....	177	3,00
O <sup>4</sup> .....	400	} 12,12
H <sup>3</sup> .....	37,5	
CO <sup>2</sup> .....	275	
	<hr/> 5889,5	<hr/> 100,00

Les résultats analytiques que je vais transcrire s'accorderaient pourtant mieux, sauf une analyse, avec une formule qui n'admettrait qu'un demi-équivalent d'eau ; mais j'ai hésité à admettre cette disposition, qui ne se rencontre dans aucun autre sel de la série.

Carbonate obtenu directement par l'acide carbonique dissous dans l'eau et par la base :

*Première analyse.*

Substance	Mercure.	En centièmes
gr 1,636	gr 1,3975	85,42



obtenu par double décomposition. Après une digestion assez prolongée, on lave le sel jusqu'à ce que les n'aient plus de réaction alcaline.

C'est une poudre blanche, amorphe, qui fait explosion quand on la chauffe; ce qui conduit à prendre, pour l'analyser, les mêmes précautions qu'avec l'hydrate ammoniacal mercurique. L'explosion se fait sans qu'aucune perte la précède. Ce sel est anhydre et se représente par



		En centièmes.
Hg <sup>4</sup> .....	5000	84,00
Az.....	177	2,97
O <sup>3</sup> .....	300	13,03
H <sup>3</sup> .....	25	
C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	450	
	<hr/> 5952	<hr/> 100,00

*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,863	gr 1,581	84,86

DOSAGE DE L'AZOTE.

*Première analyse.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 1,360	gr 0,0415	3,05

*Seconde analyse.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 1,052	gr 0,0327	3,10

*Iodate ammoniomercurique.*

L'iodate de bioxyde de mercure, traité comme l'oxyde, donne un produit différemment constitué. Les nombres que j'ai obtenus pour le mercure et pour l'azote permettent de le représenter exactement comme une combinaison de 1 équivalent d'iodate ammoniomercurique avec 2 équivalents d'iodate d'ammoniaque.

Le produit d'ailleurs ne supporte aucune perte d'eau.













des produits que forment l'ammoniaque caustique et le blimé.

*Chlorure ammonimercurique.* — La formation de produit a déjà été indiquée dans l'action de la potasse caustique sur le précipité blanc proprement dit ; mais il prend naissance, dans cette réaction, que par des circonstances fortuites. La potasse change, en effet, le chlorure lui-même en base ammoniométallique.

Ce chlorure se distingue par sa couleur jaune ; examiné au microscope, il se compose, comme les autres produits chlorammomercuriques, de globules arrondis, disséminés et d'une grande ténacité.

Le procédé de préparation le plus expéditif consiste à verser une solution de bichlorure dans l'ammoniaque caustique et à traiter le précipité par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il soit d'un jaune intense.

La composition théorique s'exprime par



		En centièmes.
Hg <sup>4</sup> .....	5000	85,54
Cl.....	443	7,57
Az.....	177	3,03
O <sup>2</sup> .....	200	} 3,86
H <sup>2</sup> .....	25	
	<hr/> 5845	<hr/> 100,00

L'expérience a fourni les nombres suivants :

I. Chlorure ammonimercurique obtenu en versant l'ammoniaque caustique dans une solution bouillante de bichlorure de mercure, jusqu'à cessation du précipité, et lavant ensuite le précipité par l'eau bouillante :

*Dosage du mercure.*

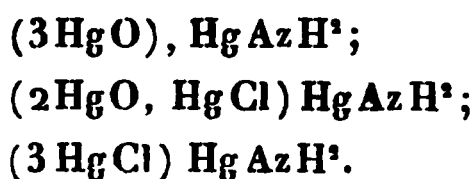
Substance.	Mercur.	En centièmes.
gr 2,401	gr 2,063	85,92

*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,320	gr 0,1048	7,93



soin de laisser en grand excès jusqu'à la fin de la réaction. Il offre, avec le produit précédent  $2\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}$ ,  $\text{HgAzH}^2$ , un rapport de constitution bien remarquable: tout l'oxygène se trouve remplacé par du chlore; il renferme, par conséquent,  $3\text{HgCl}$ ,  $\text{HgAzH}^2$ . C'est encore, si l'on veut, du précipité blanc  $\text{HgCl}$ ,  $\text{HgAzH}^2$ , plus 2 équivalents de bichlorure de mercure; mais il paraît plus simple de le rapporter au groupement de la base ammoniomercurique, qui remplace successivement tout son oxygène par du chlore:



La composition théorique lui assigne pour chiffres élémentaires:

		En centièmes.
$\text{Hg}^2$ .....	5000	76,55
$\text{Cl}^2$ .....	1329	20,34
$\text{Az}$ .....	177	3,11
$\text{H}^2$ .....	25	
	<hr/> 6531	<hr/> 100,00

Une solution de bichlorure médiocrement concentrée a donné:

*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,198	gr 0,911	76,04

*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 0,692	gr 0,149	21,53

L'interposition d'une petite quantité de bichlorure de mercure a diminué le chiffre du mercure et élevé celui du chlore; cette interposition est encore plus notable lorsque la solution de bichlorure est au maximum de concentration. Deux analyses faites dans ce dernier cas ont fourni pour le mercure les nombres qui suivent:



*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,782	gr 1,408	79,01

*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 2,252	gr 0,3207	14,15

## DOSAGE DE L'AZOTE.

*Première analyse.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,452	gr 0,13997	5,71

*Seconde analyse.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,582	gr 0,147739	5,72

Un précipité blanc , préparé comme le précédent , mais séparé seulement sur un filtre , exprimé et non lavé , a fourni les proportions suivantes de mercure , chlore et azote :

*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,352	gr 1,827	77,67

*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,227	gr 0,1949	15,26

*Dosage de l'azote.*

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,262	gr 0,136978	6,10

La proportion , moindre pour le mercure , et plus forte , au contraire , pour le chlore et l'azote , dénote l'interposition d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque , que les lavages à l'eau froide enlèvent , ainsi que le démontrent les nombres de l'analyse précédente.

Plusieurs résultats analytiques m'ont fait reconnaître la permanence des proportions qui entrent dans la compo-



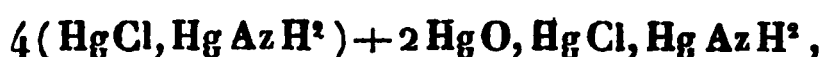


		En centièmes.
Hg <sup>10</sup> .....	12500	84,26
Cl <sup>8</sup> .....	1329	8,95
Az <sup>3</sup> .....	531	6,79
H <sup>6</sup> .....	75	
O <sup>4</sup> .....		
	<hr/> 14835	<hr/> 100,00

Ce groupement complexe n'a pas moins de tendance à se produire que le précipité blanc, toutes les fois que le bichlorure est en excès. C'est ainsi qu'il se forme encore lorsque le bichlorure de mercure est en solution bouillante, et peu importe, dans ce dernier cas, que le précipité soit ou non lavé à l'eau froide.

Ce chlorure ammoniomercurique complexe n'est pas la seule combinaison qui puisse exister entre le précipité blanc et le chlorure ammoniomercurique proprement dit : en effet, si l'on verse le bichlorure de mercure bouillant dans l'ammoniaque caustique en excès, et qu'on lave à l'eau froide, on ne forme plus du précipité blanc, mais un autre composé complexe dans lequel le précipité blanc est en proportion très-forte.

Ce composé, auquel j'ai assigné pour formule



a fourni à l'analyse :

*Dosage du mercure.*

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,420	gr 1,955	80,78

*Dosage du chlore.*

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,908	gr 0,233	12,21

DOSAGE DE L'AZOTE.

*Première analyse.*

Substance.	Azote.	En centièmes.
gr 2,968	gr 0,149362	5,03

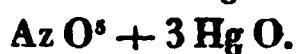
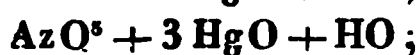
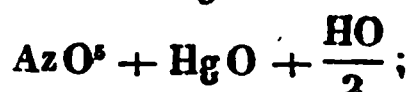




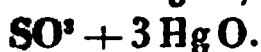
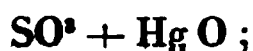


pements simples qui concourent par leur union à former le groupement salin. Cette première disposition ne doit entraîner aucune idée systématique; elle n'a d'autre objet que de comparer plus clairement entre elles les formules qui s'appuient sur un même acide.

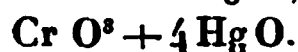
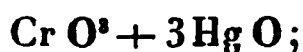
*Acide nitrique et oxyde mercurique :*



*Acide sulfurique et oxyde mercurique :*



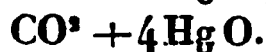
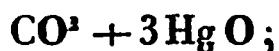
*Acide chromique et oxyde mercurique :*



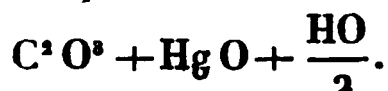
*Acide iodique et oxyde mercurique :*



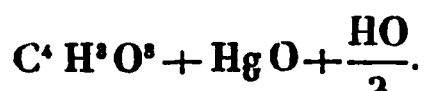
*Acide carbonique et oxyde mercurique :*



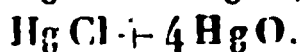
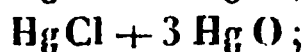
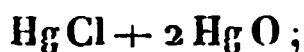
*Acide oxalique et oxyde mercurique :*



*Acide acétique et oxyde mercurique :*



*Bichlorure de mercure (acide chlormercurique) et oxyde mercurique :*











constitutions hydriques, que l'union de deux groupements tendait à diminuer le nombre de leurs molécules primitives; j'ai cru constater encore, dans les combinaisons successives, que la diminution portait principalement sur le groupement le plus complexe.

Ces deux faits généraux se mettent en pleine évidence dans la formation des oxalates de potasse.

L'acide oxalique dissous est uni, pour le moins, à 3 équivalents d'eau; la potasse dissoute est également polyhydrique; que l'oxalate neutre se forme, et le sel ne contiendra plus qu'un seul équivalent d'eau,  $C^2O^3, HO, KO$  (\*); l'élimination d'eau est de suite énorme de part et d'autre: les deux groupements primitifs ont perdu une partie de leurs molécules constitutives.

Que le bioxalate se produise, et le second équivalent d'acide oxalique,  $C^2O^3, 3 HO$ , s'ajoutera en entier au groupement déjà composé, à l'oxalate neutre  $C^2O^3, HO; KO$ , tandis que celui-ci abandonnera dans la combinaison l'équivalent d'eau qu'il avait retenu; on aura ainsi le bioxalate  $C^2O^3, KO; C^2O^3, 3 HO$ .

Maintenant, qu'on passe au quadroxalate, et le même mécanisme de composition se répétera: addition intégrale de 2 molécules d'acide oxalique,  $C^2O^3, 3 HO$ , et élimination partielle de l'eau contenue dans le bioxalate: d'où la formule



Les règles de nomenclature et d'arrangement symbolique que je propose pour les sels mercuriels me semblent si bien assises, que je n'hésite pas à les répéter, en formulant une proposition essentielle que je ferai suivre de quelques corollaires.

(\*) Je reporte l'équivalent d'eau restant, sur l'acide oxalique, qui, en toute occasion, ne le cède que très-difficilement, tandis que la potasse se déshydrate presque toujours en entier du moment où elle s'incorpore aux groupements salins.























































































































































































Hydrocarbarnate de zinc, de cuivre et de chaux, d'une composition nouvelle; par M. DELESSE. ....	478
Sur un problème de la dérivation linéaire des courants électriques; par M. POGGENDORFF. ....	489
Sur la conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique; par M. DUMAS. ....	502
Observations météorologiques du mois d'octobre 1846. ....	509
Table des matières du tome XVIII. ....	510

---

## PLANCHES.

*Pl. I.* — Mémoire sur les équivalents chimiques du chlore, de l'argent et du potassium.

*Pl. II.* — Recherches électrophysiologiques.

## Errata.

Page 89, note (1), *au lieu de* tome XIII, page 394, *lisez* tome VI, page 484.

FIN DE LA TABLE DU TOME DIX-HUITIÈME.

























